Série A, N°
N° d'ordre

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Habibollah DANECHPEJOUH

1re THESE - PREPARATION D'α-GLYCOLS $\alpha\alpha'$-DIETHYLENIQUES BI-SECONDAIRES LINEAIRES DISSYMETRIQUES; DESHYDRATATION EN MILIEU ACIDE DE CERTAINES DE CES GLYCOLS ET DE LEURS HOMOLOGUES SYMETRIQUES.
ETUDE CHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS OBTENUS.

2e THESE - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 22 mars 1966 devant la Commission d'Examen.

MM. WIEMANN Président.

RIGAUDY, CADIOT } Examinateurs.

EDITIONS A.G.E.M.P 40 RUE PASCAL PARIS XIII

Série A, N°
N° d'ordre

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Habibollah DANECHPEJOUH

1re THESE - PREPARATION D'α-GLYCOLS $\alpha\alpha'$-DIETHYLENIQUES BI-SECONDAIRES LINEAIRES DISSYMETRIQUES; DESHYDRATATION EN MILIEU ACIDE DE CERTAINES DE CES GLYCOLS ET DE LEURS HOMOLOGUES SYMETRIQUES.
ETUDE CHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DES PRODUITS OBTENUS.

2e THESE - Propositions données par la Faculté.

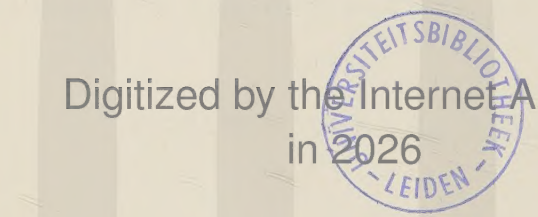
Soutenues le 22 mars 1966 devant la Commission d'Examen.

MM. WIEMANN Président.

RIGAUDY, CADIOT } Examinateurs.

EDITIONS A.G.E.M.P 40 RUE PASCAL PARIS XIII

Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41546003_0021

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Janvier 1966 PROFESSEURS

Le Doyen ..... M. ZAMANSKY

PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
GRASSE	T Evolution des êtres organisés
PREVOST	T Chimie organique
WYART	T Minéralogie et cristallographie
TEISSIER	T Zoologie
AUGER	T Physique quantique et relativité
MONNIER	T Physiologie générale
PIVETEAU	T Paléontologie
ROCARD	T Physique E.N.S.
CARTAN	T Mathématiques E.N.S.
LAFFITTE	T Chimie générale
N...	T Géométrie supérieure
COULOMB	T Physique du globe
Melle COUSIN	T Biologie animale SPCN
CHRETIEN	T Chimie minérale
BOCQUET	T Zoologie
KASTLER	T Physique E.N.S.
EPHRUSSI	T Génétique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM
LUCAS R.	Recherches physiques
THOMAS A.	T Biologie cellulaire
MORAND	T Physique enseignement
SOLEILLET	T Physique CPEM
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides
DRACH	T Zoologie
QUENEY	T Météorologie et dynamique de l'atmosphère
GALLIEN	T Embryologie
EICHHORN	T Botanique
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
CAUCHOIS (Mlle)	T Chimie physique
THELLIER	T Physique du globe
PONCIN	T Mécanique générale
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T Chimie organique

CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T Micropaléontologie
JUNG	T Géologie
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T Chimie organique et structurale
VASSY	T Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T Théorie physique
AMIEL	T Chimie générale
HOCART	T Minérallogie et cristallographie
J.P. MATHIEU	T Physique optique
COUTEAUX	T Cytologie
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T Biologie végétale marine
JOST	T Physiologie comparée
FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématiques
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral
CHOUARD	T Physiologie végétale
MALAVARD	T Aviations (technique séronautique)
BRELOT	T Analyse supérieure
NORMANT	T synthèse organique
BENARD	T Chimie appliquée
DUGUE	T Statistique mathématique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
KIRRMANN	T Théories chimiques
CHADEFAUD	T Botanique
LE BRETON (Mlle)	T Physiologie de la nutrition
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T Anatomie et histologie comparées
EHRESMANN	T Topologie algébrique
FRANCON	T Physique SPCN
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique
DODEMENT	T Mathématiques MGP
PISOT	T Technique mathématique de la physique
ROCH	T Géologie
SCHATZMANN	T Astrophysique
TERMIER	T Géologie générale
ZAMANSKY	T Mathématiques générales
LENNUIER	T Physique M.G.P.
ROUTHIER	T Géologie appliquée
TONNELAT(Mme)	T Physique théorique
DIXMIER	T Mathématiques M.P.C.
SOUCHAY	T Chimie générale
AIGRAIN	T Electrotechnique
BRUSSET	T Chimie systématique
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
CHAIX (Mme	T Chimie biologique

HUREL PY (Mme)	T	Biologie végétale CPEM
PANNETIER	T	Chimie générale I
BRUN	T	Mécanique des fluides I
DUBREIL (Mme)	T	Mathématiques (Agrégation)
LELONG (Mme)	T	Mathématiques II - E. N. S.
BELLAIR	T	Géologie S. P. C. N.
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique physique
LAMOTTE	T	Zoologie E. N. S.
OLMER	T	Energétique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie végétale
CURIEN	T	Minéralogie et cristallographie
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie quantique
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radio-activité
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie CPEM
FREYMANN	T	Recherches physique
ROLLET	T	Chimie minérale
JOSIEN (Mlle)	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
BRICARD	T	Météorologie
ALBEFESSARD (Mme)	T	Psycho-physiologie
JULIA M.	T	Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
QUINTIN (Mlle)	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
CHATELET	T	Chimie CPEM
MATTLER	T	Physique SPCN
BOUISSIERES	T	Radiochimie
COUTURE (Mme)	T	Thermodynamique et mécanique physique
FRANC	T	Biologie animale CPEM
SCHNELL	T	Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique

CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
FOURCROY (Mlle)		Biologie végétale SPCN
CHOQUET BRUHAT Mme		Mécanique analytique et mécanique céleste
VEIL (Mlle)	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
CABANNES	T	Mécanique générale
CAIRE	T	Géographie physique et géologie dynamique
COMOLET		Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON		Biologie animale CPEM
OLIVIER		Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (ENS Jeunes Filles)
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELLES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
AUBOIN	T	Géologie
BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radio-activité
BOUGIS		Biologie végétale marine - Villefranche s/Mer
RIGAUDY	T	Chimie SPCN
COLLONGUES		Chimie CPEM
DUBERT		Biochimie
MOZIERES		Physique générale
CADIOT		Chimie organique
IVANOFF		Océanographie physique
FRANCOIS		Zoologie
TALBOT		Génie chimique
NOUGAREDE (Mme)		Botanique
BRUHAT	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
GANS (Mme)	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétographie
MOREL F.	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE		Electronique E.S.E.

SILBER	T	Chimie CPEM
UEBERSFELD	T	Electronique
YVON	T	Théories physique
HERVE	T	Mathématiques
PECKER-WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKI		Physique M.P.C.
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire et radio-activité
ECHALIER		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS		Géologie structurale et appliquée
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
SIGWALT	T	Chimie SPCN
BLAQUIERE		Electronique
BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONIMSKI		Génétique
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutique
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD		Mathématiques MPC
MOREL P.		Physique MPC
ARSAC		Programation
LEFEBVRE		Chimie MPC
BOK		Physique propédeutique
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		Biologie végétale CPEM
FAVARD P.		Biologie animale CPEM
CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
FINCINI (Mlle)		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
TAVERNIER		Physique CPEM
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
PETIT (Mme)		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Physique agrégation
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI	T	Statistiques
VINH MAU		Physique M.G.P.
DUQUESNES		Physique CPEM

SCHUTZENBERGER	Programmation
TREMILLON	Chimie MPC
FAYARD	Chimie MPC
BUVET	Chimie CPEM
AUTHIER	Physique MPC
PICINBONO	T Physique CPEM
BONNEFILLE	Electrotechnique
PUISEUX DAO	Biologie végétale

LE SECRETAIRE GENERAL

R. POULLAIN

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Janvier 1966

PROFESSEURS

MANGENOT G.	T Biologie végétale
JACQUINOT P.	T Optique
GUINIER A.	T Electricité et physique des solides
GRIVET P.	T Electronique
BLANC-LAPIERRE A.	T Accélérateur linéaire
L'HERITIER P.	T Génétique des virus
LEMEE G.	T Ecologie gégétale
MOYSE A.	T Physiologie végétale
DODE M.	T Chimie thermodynamique
DENY J.	T Mathématiques
RIVIERE A.	T Géologie générale et sédimentologie
MICHEL A.	T Chimie minérale
MAY R.	T Anatomie comparée
DELANGE H.	T Mathématiques
CHAPELLE J.	T Physique expérimentale
LACOMBE P.	T Métallurgie
BENOIT P.	T Physiologie générale
GUINOCHET J.	T Biologie végétale SPCN
NERON A.	T Mathématiques
NOZERAN R.	T Botanique approfondie
CASTAING R.	T Thermodynamique
ELLENBERGER F.	T Géologie structurale
LEDERER E.	T Chimie biologique
RIZET J.	T Génétique
LENDER T.	T Biologie animale SPCN
POITOU G.	T Mathématiques
FREON P.	T Chimie organique
TONNELAT	T Biologie physico-chimique
BRUNN Jan	T Géologie historique
JEAN M.	T Physique nucléaire
BERGERARD J.	T Zoologie
ROGER J.	T Paléontologie
LEFORT M.	T Chimie nucléaire
LAGARRIGUE A.	T Physique des hautes énergies
JULLIEN J.	T Chimie structurale organique

ARNULF A.	T	Optique
ROUAULT M.	T	Diffraction électronique
MARECHAL A.	T	Optique théorique et appliquée
MAZET R.	T	Mécanique générale
DAVID Serge	T	Chimie agrégation
GUERIN H.	T	Chimie des gaz et des combustibles
LESIEUR L.	T	Mathématiques MPC et algèbre
KOURGANOFF	T	Astronomie
ARNOULT P.	T	Physique électronique
KAHANE J.P.	T	Mathématiques
BROCHARD J.	T	Physique propédeutique
ROIZEN	T	Physique C.P.E.M.
BERTEIN F.	T	Electronique
MALGRANGE B.	T	Mathématiques
CORABOEUF E.	T	Physiologie animale
FRIEDEL J.	T	Physique des solides
CHEVAUGEON J.	T	Cryptogamie
MEYER P.	T	Physique théorique et atomique
LEHMANN P.	T	Accélérateur linéaire
CHABBAL R.	T	Physique propédeutique
DELCROIX J.M.	T	Physique des plasmas
CERF J.	T	Mathématiques
D'ESPAGNAT B.	T	Physique théorique
SCHAEFFER P.	T	Microbiologie
DE GENNES P.	T	Physique des solides
MARTY N. (Mme)		Physique propédeutique
GOURDIN M.		Physique théorique
PEREZ-Y-JORBA		Physique propédeutique
GORENFLOT E.		Biologie végétale SPCN
RIOU M.		Physique nucléaire
BROUSSE R.		Géologie S.P.C.N.
LIORET C.		Physiologie végétale
CLAUSER H.		Chimie biologique
JANCOVICI B.		Physique atomique
LURCAT J.		Physique propédeutique
LE BERRE J.		Entomologie
LAVOREL J.		Biophysique
PERIO P.		Physique propédeutique
FETIZON M.		Stéréochimie
CHEMLA M.		Chimie des isotopes
MAZIERES C.		Chimie SPCN
VILKAS M.		Chimie C.P.E.M.
BLANDIN A.		Physique des solides
BRUN G.		Génétique
MERCOUROFF		Physique agrégation
ANDRE J.		Microscopie électronique
CHEVALLIER F.		Physiologie animale
MARCOU (Mlle)		Biologie cellulaire C.P.E.M.

BOURDU R.	Physiologie végétale
BERKALOFF A.	Biologie animale CPEM
LEFORT M. (Mlle)	Biologie cellulaire CPEM
LAMBERT (Mme)	Physique C.P.E.M.
BIZOT J.C.	Physique M.P.C.
GUIRAUD J.P.	Mécanique
LABOUESSE B.	Chimie SPCN

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

A ma Femme et mon Enfant.

A Monsieur le Professeur J. WIEMANN

A MES MAITRES

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Structurale de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de Monsieur le Professeur J. WIEMANN, à qui j'exprime ici toute ma reconnaissance pour l'aide constante et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de son exécution.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur RIGAUDY et Monsieur le Professeur CADIOT pour l'honneur qu'ils m'ont fait de bien vouloir examiner cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Monsieur MAITTE qui a bien voulu me permettre d'effectuer dans son laboratoire quelques chromatographies préparatives, ainsi que pour les nombreuses analyses réalisées dans son service.

Mes remerciements vont aussi à M. DORME pour les analyses qu'il m'a aimablement exécutées.

Je tiens à remercier mes camarades de Laboratoires; en particulier M. D. LELANDAIS, pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail.

Je veux également remercier le service d'Accueil des Etudiants étrangers du gouvernement français pour toutes les facilités qu'il m'a procurées afin de continuer les études en France.

oOo

INTRODUCTION

Le but initial de cette étude était d'étudier la déshydratation en milieu acide d'α - glycols$\alpha\alpha'$-diéthyléniques bi-secondaires linéaires dissymétriques du type :

$$RCH = \underset{R'}{C} - \underset{OH}{CH} - \underset{OH}{CH} - \underset{R''}{C} = CHR'''$$

$R = H, \quad CH_3 \qquad R'' = H, \quad CH_3, \quad C_2H_5$

$R' = H, \quad CH_3 \qquad R''' = CH_3, \quad C_3H_7, \quad H$

L'étude de la littérature nous a rapidement amené à penser qu'il était préférable de préciser de plus près la formation de ces glycols. En effet les références concernant ceux-ci étaient, soit inexistantes, soit incomplètes, les moyens techniques utilisés lors de leur étude étant trop limités pour un travail de ce type.

Ceci nous amènera à séparer notre travail en deux parties principales :

1° - Préparation et étude de ces glycols

2° - Transposition de certains de ces glycols en milieu acide avec une mise au point de la technique sur des glycols du même type, symétriques, d'obtention nettement plus aisée.

o0o

Première Partie

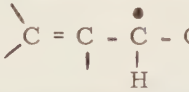
OBTENTION ET ETUDE DE GLYCOLS α α' DIETHYLENIQUES BISECONDAIRES DISSYMETRIQUES

Chapitre I

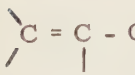
PARTIE THEORIQUE

I - REDUCTION DUPLICATIVE D'ALDEHYDES α ETHYLENIQUES

La réduction polarographique des aldéhydes α éthyléniques (1, 2, 3) a montré que ces aldéhydes réagissaient de façon semblable aux aldéhydes saturés, on obtient en milieu acide deux vagues d'un Faraday. La première correspond à la formation du radical.



qui par duplication peut conduire à un glycol αα' diéthylénique. La deuxième vague correspond à la réduction de ce radical en alcool α éthylénique



Dès pH 7 ces deux vagues se réduisent à une seule de 2 Faraday correspondant à l'obtention directe de l'alcool α éthylénique. La réduction de ces aldéhydes par les métaux et les acides a été étudiée tout d'abord par Griner (4) qui a synthétisé le divinylglycol et par Charon (5) qui a obtenu le dipropénylglycol.

Ensuite M. J. Wiemann et ses coll. ont élargi cette étude en préparant :

- Le di (α, β diméthylvinyl) glycol (6) à partir de l'α, β diméthylacroléïne (aldéhyde tiglique).

- Le diméthyl-4, 7 décadiène-3, 7 diol-5, 6 (6 et 6 bis) à partir de l'α méthyl β éthylacroléïne.

- Le diéthyl-5, 8 dodécadiène-4, 8 (7) à partir de l'α éthyl β propylacroléïne.

- Le diméthyl-2, 5 divinylglycol (8) à partir de l'α méthylacroléïne.

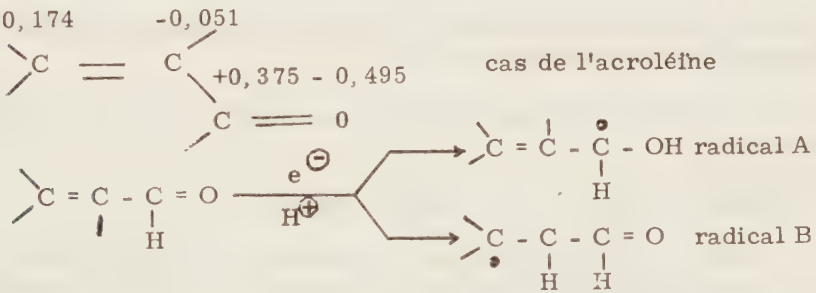
Rappelons que pour les aldéhydes α éthyléniques linéaires, la réduction par le zinc et acide acétique conduit préferentiellement à la formation d'α glycol avec formation d'alcool α éthylénique comme produit secondaire (4 à 9), alors que celle par d'autres métaux plus électropositifs, par exemple le magnésium, conduit souvent à côté du glycol à des hydroxytétrahydrofurannes (10).

o0o

II - MECANISME

La nature et le rendement des composés obtenus par réduction par les acides et les métaux de divers aldéhydes α éthyléniques ainsi que les études polarographiques déjà citées, ont conduit M. J. Wiemann à proposer le mécanisme radicalaire suivant (11 et 12), valable d'ailleurs aussi pour les cétones α éthyléniques.

Le fait essentiel dans la réduction est la fixation de l'électron ; or, celui-ci peut s'additionner sur les deux centres positifs du système conjugué pour lequel on a donné les charges suivantes.

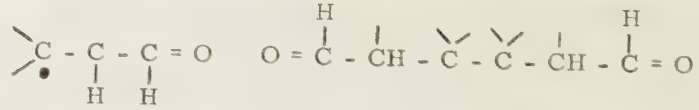


M. J. Wiemann indique que la fixation de l'électron sur le pôle β ou le pôle δ dépend essentiellement de l'encombrement stérique (contact difficile avec le métal) et la répartition des charges sur le système conjugué.

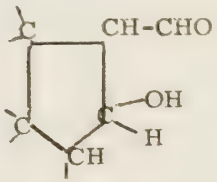
Les radicaux A et B formés peuvent conduire à différents produits dûs d'ailleurs souvent à des réactions secondaires :

a) par soudure de 2 radicaux A, on obtient des glycols αα' diéthyléniques

b) par soudure de 2 radicaux B, on obtient un dialdéhyde :

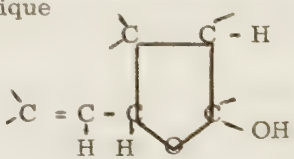


qui se cyclise en β aldol,



et celui-ci peut ultérieurement se déshydrater

c) par soudure d'un radical A et d'un radical B, on obtient un composé tétra hydroxyfurannique



d) dérivés dihydrofuranniques provenant de la déshydratation du précédent ou formation directe (13).

e) la réduction du radical A peut mener à la formation d'alcool non saturé.

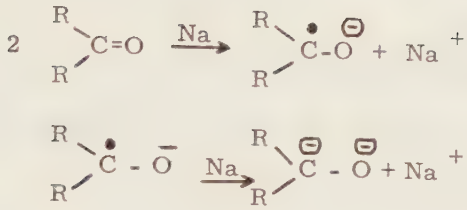
f) celle du radical B, à un aldéhyde saturé.

De nombreuses expériences effectuées au laboratoire ont prouvé que les glycols étaient obtenus surtout lorsque l'on utilisait le couple réducteur zinc-acide acétique.

Nous obtenons, en général, comme produit secondaire l'alcool α éthylénique correspondant à l'aldéhyde utilisé.

Remarque :

Récemment Lennart Eberson (14) a montré l'existence de radicaux anions et de dianions dans l'études des réductions de l'hexaméthylacétone par le sodium en présence d'éther anhydre.



mais ce mécanisme ne semble pas valable dans notre cas.

o0o

III - ETUDE DE LA REDUCTION

DE MELANGES D'ALDEHYDES α ETHYLENIQUES

M. J. Wiemann a commencé cette étude pour synthétiser des glycols bisecondaires dissymétriques (6 et 6 bis). Les résultats avaient été bons avec les couples :

acroléïne + furfural ; crotonal et furfural ;
acroléïne et aldéhyde benzoïque ; crotonal + aldéhyde benzoïque.

Pour les aldéhydes α éthyléniques linéaires les couples :

acroléïne + crotonal ; acroléine + citral ; crotonal + citral,
avaient donné des résultats vraiment satisfaisants ; cependant pour les couples :

acroléïne + α-méthyl β-éthyl-acroléine ;
acroléine + α, β diméthylacroléïne (aldéhyde tiglique) ;
crotonal + α, β diméthylacroléine
crotonal + α méthyl β éthyl acroléine ; les glycols mixtes semblent avoir été obtenus, mais dans des conditions telles que le compte rendu n'indique pas les résultats de microanalyse.

Notre travail accompli avec des possibilités techniques bien supérieures, nous a permis de revoir et compléter les connaissances sur certains de ces couples, notamment grâce aux études spectrales, et grâce à l'obtention en quantité suffisante de produits purs à l'analyse conduisant par hydrogénation à des produits nouveaux. De plus nous avons appliqué cette méthode à de nouveaux couples d'aldéhydes, préparant ainsi des produits tout à fait originaux.

On voit facilement que la difficulté essentielle était de séparer les glycols, puisque nous obtenions chaque fois 3 glycols possèdant chacun deux diastéréoisomères sans tenir compte des différents produits de déshydratation et de réduction simple.

Nous avons utilisé des distillations successives sur une colonne Haage à bande tournante.

Les produits obtenus ont toujours été passés en chromatographie de partage en phase vapeur (CPPV) sur différentes phases stationnaires.

La nécessité d'avoir des références nous a conduit le plus souvent à faire d'abord la préparation des produits symétriques. Encore cela n'a-t-il pas toujours été suffisant, les couples d'isomères parvenant parfois à se recouvrir, ce qui rendait la lecture des chromatogrammes très difficile, et contribua grandement, par exemple dans le cas de l'heptadiène-1, 5 diol-3, 4, à retarder le travail. De toute façon, l'étude CPPV de ces glycols est toujours très délicate, une colonne jugée bonne un jour, pouvant très bien quelques jours plus tard ne plus donner de séparation - ou provoquer une transformation du produit.

Nous avons toujours fait faire la micro-analyse et le spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) des produits mixtes obtenus. Les produits vérifiés purs par ces deux méthodes servaient ensuite de référence pour la chromatographie, même lorsque les colonnes n'étaient plus en très bon état.

o0o

IV - RENDEMENT OBTENUS DANS CES REACTIONS

A - REDUCTIONS D'UN SEUL ALDEHYDE

Des essais de préparation des glycols symétriques nous ont montré que la classification des aldéhydes - quant au rendement en glycol - était la suivante :

acroléïne crotonal α méthylacroléine aldéhyde tiglique

En effet les résultats obtenus étaient :

acroléïne	70 % de glycol
crotonal	80 % " "
α-méthylacroléïne	$\backsimeq$ 70 % " "
aldéhyde tiglique	30 % " "

On voit qu'il est difficile de dégager l'influence de l'encombrement stérique en α sur l'obtention des glycols symétriques, c'est ce qu'avait déjà fait remarquer M. Wiemann dans un article général (12).

B - REDUCTIONS DE MELANGES DE DEUX ALDEHYDES

La nécessité de comparer les rendements obtenus nous a amené à utiliser une manipulation type pour tous les glycols. Les conditions de cette manipulation ne sont d'ailleurs pas nécessairement celles conduisant au meilleur rendement dans chaque cas particulier (voir partie expérimentale).

Le rendement en glycol est indiqué, dans le tableau suivant, pour un mélange de départ d'une molécule de chaque aldéhyde. Les résultats sont exprimés en molécules avec une précision que la répétition de certaines manipulations a montré être correcte dans la plupart des cas.

(voir tableau page suivante)

1er aldéhyde	2e aldéhyde	glycol symétrique du 1er aldéhyde	mixte	glycol symétrique du 2e aldéhyde	pourcentage de glycol mixte / glycols
acroléïne	crotonal	0,35	0,15	0,34	17 %
acroléïne	α-méthyl-acroléïne	0,36	0,15	0,25	20 %
acroléïne	aldéhyde tiglique	0,36	0,05	0,10	10 %
acroléine	α-éthyl β-propyl acroléine	0,30	0,03	0,15	6 %
crotonal	α-méthyl acroléine	0,19	0,26	0,13	45 %
crotonal	aldéhyde tiglique	0,34	0,10	0,09	9 %
crotonal	α-éthyl β-propyl acroléine	0,30	0,12	0,13	22 %
α-méthyl acroléine	aldéhyde tiglique	0,25	0,14	0,10	29 %
α-méthyl acroléine	α-éthyl β-propyl acroléine	étude incomplète			
aldéhyde tiglique	α-éthyl β-propyl acroléine	0,12	0,12	0,08	38 %

C - INTERPRETATION

L'observation de ce tableau montre qu'il est difficile de définir quel aldéhyde donne le plus de glycol mixte. La seule loi qui semble se dégager est que le rendement en glycol mixte est d'autant meilleur que les aldéhydes sont de masse moléculaire et de structure plus voisines, c'est-à-dire probablement que ces radicaux libres absorbés sur la surface du métal ont des durées de vie plus voisines.

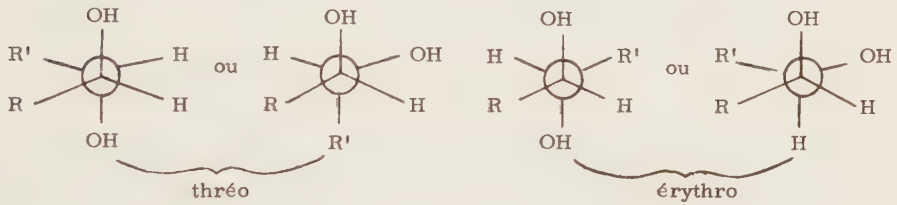
Ceci semble d'ailleurs confirmé par des réductions effectuées dans d'autres conditions dans le but d'obtenir un meilleur rendement en glycol mixte, lorsque les aldéhydes étaient très différents (voir partie expérimentale, acroléïne + α-éthyl β-propylacroléïne).

De toute façon l'influence de l'encombrement stérique qu'avait constaté Mlle Monot (15) dans des réductions mixtes d'aldéhydes et de cétones α-éthyléniques linéaires, n'a pu être mis en évidence dans notre cas, comme l'avait déjà fait remarquer M. Chuche dans le cas de réductions mixtes de cétones α éthyléniques avec le furfural (16).

Il faut noter que les résultats que nous donnons pour les réductions avec l'α-éthyl β-propyl acroléïne sont beaucoup moins précis que les autres, les glycols obtenus avec ce produit étant de masse moléculaire élevée, et ayant souvent une très forte tendance à la déshydratation lors de la distillation : c'est d'ailleurs cette décomposition qui nous a empêché de mettre au point définitivement notre étude sur le couple α-méthyl acroléïne + α-éthyl β-propylacroléïne.

V - STEREOSPECIFICITE DE LA CONDENSATION MIXTE

Il est connu que les glycols obtenus par réduction duplicative d'aldéhydes α-éthyléniques sont en fait très souvent des mélanges de diastéréoisomères érythro et thréo.



Il semble que, lors des distillations, on puisse souvent attribuer aux fractions de points d'ébullition le plus élevé la forme érythro. Nous avons remarqué que la présence d'un substituant (R) en α des carbones porteurs d'hydroxyles, écarte les points d'ébullition des deux isomères du glycol mixte, ce qui permet des enrichissements plus importants en l'un ou l'autre des diastéréoisomères. M. J. Wiemann a réussi à séparer des diastéréoisomères méso et d, l dans le cas du divinylglycol et du dipropényl glycol par passage aux phényluréthanes et régénération (6).

Plus récemment une publication faisait état d'une possibilité de doser des diastéréoisomères par R. M. N. (17) dans le cas des glycols bisecondaires symétriques.

Dans notre cas il ne nous a pas été possible d'effectuer cette étude de façon systématique, étant donné la difficulté d'obtenir des glycols mixtes très purs en quantité suffisante et la complexité accrue due à la dissymétrie de la molécule. Tout au plus dans certains cas favorables nous avons pu vérifier la présence des deux diastéréoisomères et parfois isoler l'un d'eux.

Il nous est d'ailleurs arrivé assez fréquemment d'isoler l'un des isomères des glycols totalement ou semi-hydrogénés, généralement celui qui cristallisait le plus facilement.

o0o

VI - REACTIONS GENERALES DE NOS GLYCOLS

En dehors des propriétés physiques qui seront traitées plus en détail, les glycols peuvent subir différentes réactions destinées à vérifier leur structure.

1) Dosage des hydrogènes mobiles permettant de vérifier la présence de deux hydroxyles dans la molécule.

2) Hydrogénation.

Celle-ci, destinée à montrer qu'il existe bien deux doubles liaisons dans la molécule, a été effectuée en présence de nickel de Raney. On constate alors l'existence de deux comportements différents, ce qui avait d'ailleurs déjà été observé (15, 18, 19) : les doubles liaisons bisubstituées sont hydrogénées à pression et température ordinaire, les doubles liaisons trisubstituées restent intactes dans ces conditions. Il faut alors, selon le cas, travailler sous pression pendant 24 h (cas des produits obtenus avec l'aldéhyde tiglique) ou augmenter la durée de l'agitation (cas du radical $C_3H_7CH = \overset{C_2H_5}{\underset{|}{C}}-$).

Nous isolons ainsi des produits hydrogénés et semihydrogénés ; ces composés sont intéressants pour une étude en R. M. N. du radical insaturé restant, ainsi que pour leur différentiation dans la fragmentation en spectrométrie de masse (20).

3) Transposition pinacolique. L'étude de cette transposition dans le cas de nos glycols est l'objet de la 2e partie de ce travail.

o0o

Chapitre II

ETUDE SPECTRALE DES PRODUITS OBTENUS

I - REDUCTION ACROLEINE-CROTONAL

La réduction fournit, à côté des glycols symétriques, un composé liquide $E_{15} = 116°$ de formule $C_7H_{12}O_2$ de pureté vérifiée par analyse et chromatographie de partage en phase vapeur (C. P. P. V.)

L'hydrogénation catalytique et le dosage des hydrogènes mobiles effectués sur ce produit nous montrent la présence de deux insaturations et de deux hydrogènes mobiles.

Les études spectrales conduisent finalement à attribuer à ce corps la structure d'un heptadiène-1, 5 diol-3, 4 ou vinylpropénylglycol $CH_3-CH = CH - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH = CH_2$, obtenu sous ses deux formes.

Ce produit avait déjà été isolé par J. Wiemann (6) qui l'avait obtenu dans des conditions voisines, et, après détermination des constantes physiques, avait effectué l'hydrogénation catalytique par le Palladium colloïdal sur empois d'amidon.

Nous ne pouvons donc ajouter à ce travail que les données concernant les spectres Infrarouge (I. R.) et de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) mentionnant aussi les résultats obtenus par hydrogénation sur Nickel de Raney.

A - SPECTRE I. R.

Les spectres ont été effectués sur un appareil Perkin Elmer A 21. Les attributions ont été faites en tenant compte des références trouvées dans les livres de MM. Bellamy et Rao (21, 22). Des spectres de première analyse avaient été obtenus sur un Infracord Perkin Elmer 137 G. (Perkin Elmer Infracord 137 G).

Notre étude, comme dans chacun des cas suivants, a toujours comporté une comparaison avec les spectres des glycols symétriques correspondants.

Les chiffres donnés sont ceux notés sur le spectre des produits liquides à l'état pur et nous n'avons mentionné que ceux qui nous semblaient utiles à l'attribution de la structure. Nous trouvons une large bande correspondant à la vibration de valence des groupements hydroxyles associés vers 3280 cm^{-1}.

Cette bande présente, vers 3050 cm^{-1}, une inflexion due à la vibration de valence des liaisons C-H portées sur des doubles liaisons ;

- à 1665 cm^{-1} et 1640 nous avons deux bandes faibles attribuables respectivement aux vibrations de valence des groupes CH = CH- et CH_2 = CH- . La valeur relativement élevée de la première bande laisse prévoir une structure trans pour le groupement propényl ce qui semblerait assez normal, l'aldehyde crotonique utilisé comme produit de départ ayant généralement une liaison éthylénique de ce type (23) ;

- dans la région au-dessous de 1 000 cm^{-1}, on trouve à 990 cm^{-1} la bande de déformation hors du plan du CH de la liaison -CH = CH_2 ; à 965 cm^{-1} celle des CH de la liaison -CH = CH-. La position de cette dernière bande confirme bien la structure de cette double liaison ;

- enfin, à 920 cm^{-1} on trouve la bande de déformation hors du plan du CH_2 de la liaison -CH = CH_2. Cette bande très remarquable est d'autant plus intéressante qu'elle donne un harmonique vers 1840 cm^{-1}, faible, mais très caractéristique parce que bien dégagé.

B - SPECTRE DE R. M. N.

Ce spectre comme tous ceux qui suivront a été pris en solution dans le tétrachlorure de carbone avec le tetraméthylsilane (T. M. S.) comme référence interne à 60 Mhz.

La détermination des intensités des bandes est faite par intégration électronique (appareil Varian A-60) et les déplacements chimiques sont donnés en ppm (24).

Les fréquences inférieures à celles du TMS prise comme zéro, sont néanmoins comptées positivement : les positions moyennes des bandes sont celles données par Jackman (25) et par Conroy (26).

Le cas de notre glycol mixte est complexe, non seulement à cause des systèmes de protons, mais aussi à cause de l'existence

de deux isomères. Ainsi ne peut-on donner qu'une attribution grossière, se basant pour cette interprétation sur les résultats obtenus pour les glycols symétriques. Résultats obtenus par nous ainsi que par J. Wiemann et coll. (17).

Le doublet à 1,67 ppm correspondant à 3 protons, est attribuable au groupe méthyle placé sur la double liaison (position moyenne 1,6 à 2). La constante de couplage est de 4,8 Hz (pour le dipropényl glycol, δ = 1,72 ppm et J = 4,8 c/s).

Les bandes centrées à 3,8 et 4,05 p. p. m., d'intensité totale égale à 2 protons, sont attribuables aux protons portés par les carbones liés aux hydroxyles.

Dans le cas du divinylglycol, on a δ = 3,91 et 4,12 ppm et du dipropényl glycol δ = 3,78 et 4 ppm.

On voit donc que ces bandes ne peuvent être attribuées à celles que l'on obtiendrait avec un mélange des deux glycols symétriques.

Aussi le fait que les intensités respectives de ces deux bandes (vers 4 ppm) varient régulièrement suivant les fractions de distillation considérées doit-il être attribué à une variation des pourcentages des formes thréo et érythro.

L'isomère de point d'ébullition le plus élevé se caractériserait dans notre cas par une bande à 4,05 p. p. m.

Notons de plus que les variations sont aussi sensibles sur les intensités des pics aux environs de 5,3 p. p. m.

La bande à 4,17 p. p. m. correspondant à 2 protons, est attribuée aux groupes OH par suite de son déplacement vers les champs faibles sous l'action d'une trace d'acide trifluoracétique.

La large bande s'étalant de 4,9 à 6,2 p. p. m. d'intensité égale à 5 protons, est attribuable aux protons portés par les doubles liaisons (pour le divinyl glycol C = CH δ = 5,53 à 6,12 p. p. m., CH_2 = C = 5 à 5,4 et pour le dipropényl glycol δ = 5,4 à 5,7 p. p. m.)

C - HYDROGENATION

Effectuée dans les conditions ordinaires sur Nickel de Raney, elle nous a fourni des cristaux mélangés à quelques traces de liquide.

Les cristaux F = 104 104°,5 ont la formule brute $C_7H_{16}O_2$ (analyse) et sont l'une des formes de l'heptanediol-3,4 ou éthylpropylglycol déjà décrit par Mme Venus Daniloff (27) et par M. J. Wiemann (6). Là encore il ne nous reste plus qu'à donner les caractéristiques spectrales.

a) Spectre I. R.

Ce spectre a été pris en solution à 10 % dans le chloroforme. Les bandes caractéristiques des insaturations ont disparu.

Le fait le plus notable est la nette séparation entre les bandes à 1380 et 1460 cm^{-1} qui étaient presque confondues dans le spectre du glycol biéthylénique. Ce qui peut s'expliquer par la disparition de la bande, en général assez forte, à 1410-1420 cm^{-1} de déformation du CH_2 du groupe vinyle dans le plan.

b) Spectre de R. M. N.

Il faut d'abord noter la faible solubilité de ces cristaux dans le tétrachlorure de carbone.

On obtient cependant des résultats corrects qui nous permettent d'observer :

- deux bandes larges centrées à 1 ppm et 1, 45 p. p. m. et empiètant légèrement l'une sur l'autre, d'intensité égale à 6 protons pour chacune, qui s'interprètent de la manière suivante :

  . la première est attribuable aux deux groupes méthyles,

  . la seconde aux trois groupes méthylènes.

- Une bande à 2, 8 attribuable aux hydroxyles et d'intensité égale à 2 protons. Cette bande est déplacée par addition d'acide trifluoracétique.

Une bande large à 3, 55 p. p. m. correspondant à deux hydrogènes est due aux protons liés aux carbones porteurs des hydroxyles. La présence d'un seul groupe de pics laisse penser que ces cristaux représentent bien un diastéréoisomère pur.

oOo

II - REDUCTION ACROLEINE + α - METHYL ACROLEINE

La réduction nous a fourni, en plus des glycols symétriques, un produit liquide $E_{20} = 114°$ qui possède la formule brute $C_7H_{12}O_2$ (analyse) dont la pureté a été vérifiée par C. P. P. V.

Ce produit étant difficile à obtenir pur, en quantité suffisante, nous nous sommes limités aux études spectrales qui nous ont conduit à lui attribuer la structure du Méthyl-2 hexadiène-1, 5 diol-3, 4 ou vinylisopropénylglycol obtenu sous ses deux formes.

$$CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH = CH_2$$

Nous n'avons rien trouvé dans la littérature concernant ce produit qui semble donc un produit nouveau.

a) Spectre I. R.

Une large bande vers 3300 cm^{-1} est attribuable à la vibration de valence des groupements hydroxyles associés.

Elle montre un petit pic vers 3050 cm^{-1} due à la vibration des liaisons CH portés sur des doubles liaisons. A 1645 cm^{-1} nous observons une bande fine correspondant à la vibration de valence des deux doubles liaisons qui a donc lieu à peu près à la même fréquence.

On retrouve à 995 cm^{-1} la bande de déformation hors du plan de $CH = CH_2$ et à 920 cm^{-1} la bande de déformation hors du plan du CH_2 de $-CH = CH_2$ ainsi que son harmonique à 1840 cm^{-1}.

Enfin à 900 cm^{-1} apparaît la bande de déformation hors du plan du CH_2 de $>C = CH_2$ qui donne un harmonique à 1800 cm^{-1}.

b) Spectre de R. M. N.

Nous observons tout d'abord un pic très net, à peine dédoublé en deux au sommet à 1, 7 ppm correspondant à trois protons qui est attribuable aux protons du groupe méthyle placé sur la double liaison (pour le glycol symétrique de l'α-Méthylacroléine δ = 1, 75 p. p. m.)

La bande allant de 3, 7 à 4, 3 p. p. m. d'intensité 4 protons est attribuable aux protons du groupement :

$$\left[\text{-CH-(OH)-}\right]_2.$$

L'addition d'acide trifluoracétique permet de déplacer la bande due aux hydroxyles et de dégager la structure des pics dûs aux deux autres protons. (Rappelons que pour le divinylglycol on trouvait deux groupes de pics à δ = 3, 91 et δ = 4, 12, tandis que pour le glycol symétrique de l'α-méthyl acroléine δ = 3, 96 et δ = 4, 04 ppm.

Il semble que nous puissions distinguer 2 groupes à δ = 3, 85 et δ = 4, 1 ppm.

Dans la région correspondant aux protons éthyléniques nous trouvons une très large bande aux pics plus ou moins séparés d'intensité égale à cinq protons. Nous remarquons qu'en fait on trouve entre 4, 8 et 5 p. p. m. la bande caractéristique des protons du groupe $>C = CH_2$ empiètant à peine sur le système de pics δ = 5, 5 p. p. m. dû au groupe CH_2 de $-CH = CH_2$. Vient ensuite une multiplet δ = 5, 5 à 6, 2 p. p. m. dû au dernier proton du groupement vinyle. Ces positions sont en accord avec celles trouvées pour les glycols symétriques correspondants.

oOo

III - ACROLEINE + ALDEHYDE TIGLIQUE

Par réduction de ces deux aldéhydes nous avons obtenu, en plus des glycols symétriques, un produit, E_{15} = 122°, de formule brute $C_8H_{14}O_2$, dont la pureté a été vérifiée par C. P. P. V. et micro-analyse.

Le dosage selon Zerewitinoff nous a révélé la présence de deux hydrogènes mobiles et, par hydrogénation catalytique, l'existence de deux doubles liaisons de type différent a été prouvée.

Les études spectrales nous ont finalement conduit à adopter pour ce produit la structure du méthyl-3 heptadiène-2, 6 diol -4, 5.

$$CH_3 - CH = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH = CH_2$$

dont le point d'ébullition et l'indice ont déjà été signalés par J. Wiemann (6) et semblent en accord avec nos résultats.

Nous donnerons donc, pour notre part, les résultats obtenus par hydrogénation et les données spectrales.

a) Spectre I. R.

Nous retrouvons les bandes à 3 300 cm^{-1} et 3050 cm^{-1} dûs aux hydroxyles et aux hydrogènes éthyléniques.

On trouve à 1670 cm^{-1} la bande de valence du groupe $>C = CH-$ dont la position est normale pour une liaison trisubstituée, et à 1640 cm^{-1} la bande du groupe $-CH=CH_2$.

Nous retrouvons à 920 cm^{-1} la bande de déformation hors du plan du CH_2 du groupe vinyle et son harmonique à 1840 cm^{-1} ainsi qu'à 990 cm^{-1} la bande de déformation hors du plan du CH de ce même groupe.

Enfin, il semble qu'on puisse attribuer une bande assez faible à 835 cm^{-1} à la déformation hors du plan du CH du groupe $\gtrdot C = CH-$.

b) Spectre de R. M. N.

Le spectre présente tout d'abord une bande d'intensité égale à six protons ; $\delta = 1,62$, formée de deux pics de hauteurs différentes Ceci peut s'expliquer, en admettant que les protons du méthyle porté par le carbone numéro 3 sortent non couplés à $\delta = 1,58$ alors que les protons du carbone numéro I sortent sous forme de deux pics l'un à $\delta = 1,58$, et l'autre à $\delta = 1,67$. Il est en effet normal que ce méthyle ayant un proton en α apparaisse sous forme d'un doublet avec $J \simeq 5$ Hz (pour le glycol symétrique de l'aldéhyde tiglique des bandes complexes dans cette région, mais, on notait cependant, $\delta = 1,53$ et $J = 7,2$ c/s pour l'isomère méso et $\delta = 1,57$ $J = 6$ c/s pour l'isomère dl).

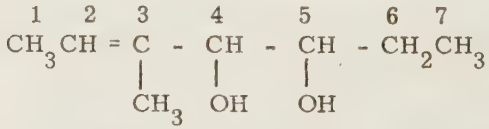
On trouve ensuite une bande large centrée à $\delta = 3,5$ à $4,2$ correspondant à 4 protons qui est due au groupement $[-CH\ OH-]_2$. Le déplacement, par des traces d'acide trifluoracétique, de la bande due aux protons des hydroxyles nous permet de distinguer en gros deux groupes de pics l'un faible à $\delta = 3,7$ et l'autre important à $\delta = 4$ p. p. m. dûs certainement à l'existence de deux isomères. Rappelons que nous avons pour le divinylglycol $\delta = 3,91$ et $4,12$ et pour le glycol symétrique de l'aldéhyde tiglique $\delta = 3,71$ et $3,79$ p. p. m.

Enfin, le groupe de pics $\delta = 4,9$ à $6,2$ et d'intensité 4 protons reste impossible à interpréter.

Tout au plus peut-on signaler que l'hydrogène du groupe $\gtrdot C = C\overset{H}{\diagup}$ apparaît à $\delta = 5,34$ dans le glycol symétrique de l'aldéhyde tiglique.

c) Semi-hydrogénation

Dans les conditions ordinaires et, en présence de nickel de Raney, notre glycol mixte absorbe une quantité d'hydrogène correspondant à la saturation d'une seule double liaison. Nous obtenons ainsi le méthyl-3. Heptène-2 diol-4, 5.



Ce produit n'a pas été décrit dans la littérature.

1) Spectre IR

Comparé à celui du glycol mixte, ce spectre montre la disparition de la bande à 1640 cm^{-1} qui était attribuée à la vibration de valence de la double liaison vinylique ainsi que celle de la bande à 920 $cm.^{-1}$ due à la déformation du CH_2 de cette même liaison.

2) Spectre de R. M. N.

Il conserve les deux pics caractéristiques des méthyles du groupement CH_3 - CH = C (CH_3)- à 1,60 p. p. m., mais on voit apparaître, en plus, des groupes de pics à δ = 0,95 p. p. m. et δ = 1,35 p. p. m. attribuables aux groupements CH_3 et CH_2 du groupe éthyle, ce qui donne un ensemble assez compliqué.

Nous notons ensuite deux multiplets d'intensité totale égale à deux protons centrés à $\delta \simeq 3,5$ et δ = 3,85 p. p. m. ; attribuables aux hydrogènes portés par les carbones liés aux hydroxyles. Le premier correspond au proton placé sur le carbone 5 et le second au proton porté par le carbone 4.

Dans le cas du diéthylglycol, on donne, en effet, δ = 3,28 et 3,45 p. p. m. respectivement pour chaque isomère et pour le glycol symétrique de l'aldéhyde tiglique δ = 3,71 et 3,79 p. p. m.

Ces deux groupes sont immédiatement suivis d'un pic correspondant à 2 protons, et déplacé en présence de traces d'acide trifluoracétique donc attribuable aux protons des hydroxyles.

Enfin, une bande large δ = 5,4 p. p. m et d'intensité égale à un proton est attribuable au seul hydrogène éthylénique. Le spectre obtenu (qui n'est pas très fin) permet de distinguer quatre pics sans pouvoir calculer la constante de couplage. L'existence de ce quadruplet est normale puisque nous avons trois protons sur le carbone I voisin.

D - HYDROGENATION TOTALE

Soumis à l'hydrogénation sous pression, en présence de nickel de Raney, pendant 24 h le glycol mixte conduit à un produit E_{12} = 98° de formule $C_8H_{18}O_2$ (analyse) vérifié pur par CPPV.

Les études spectrales nous conduisent à lui attribuer la structure du méthyl-3 heptane diol-4. 5

$$\overset{1}{CH_3}\overset{2}{CH_2} - \overset{3}{CH}(CH_3) - \overset{4}{CH}(OH) - \overset{5}{CH}(OH) - \overset{6}{CH_2} - \overset{7}{CH_3}$$

Ce produit semble inconnu dans la littérature.

1) Spectre I. R.

Ce spectre montre, par rapport au produit semihydrogéné, la disparition des bandes dues à la dernière double liaison.

Les bandes à 970 cm^{-1} et 890 cm^{-1} sont accentuées.

On note enfin, comme dans le cas de l'éthylpropyl glycol, une meilleure séparation de bandes à 1460 et 1380 cm^{-1}.

2) Spectre de R. M. N.

Ce spectre montre, entre 0, 7 et 1, 8 p. p. m. trois groupes de pics d'intensité totale égale à 14 protons. Tout au plus on peut attribuer le groupe centré à 0, 90 p. p. m. aux protons des trois groupes méthyles en accord avec l'intégration.

Mais il est impossible de bien distinguer les groupes CH_2 du groupe CH, bien qu'il soit probable que celui-ci se trouve vers les champs les plus faibles.

Une bande large centrée sur 3, 35 p. p. m. correspond aux protons portés par les carbones liés aux hydroxyles. (La bande s'étend de 3 à 3, 7 p. p. m.) comme dans les cas précédents, il semble difficile de distinguer ici deux positions différentes de ces protons correspondant à deux diastéréoisomères possibles.

Enfin la dernière bande située, dans notre cas, à 4, 05 p. p. m. d'intensité égale à deux protons et déplacée par addition de traces d'acide trifluoracétique est donc attribuable aux deux protons des hydroxyles.

oOo

IV - ACROLEINE + α-ETHYL β-PROPYL ACROLEINE

La réduction simultanée de ces deux aldéhydes permet d'obtenir d'une part, les deux glycols symétriques correspondants, d'autre part un produit liquide E_8 = 132° de formule brute $C_{11}H_{20}O_2$ (analyse et CPPV).

L'hydrogénation catalytique de ce produit a prouvé qu'il possédait deux doubles liaisons de type différent.

Les études spectrales permettent de lui attribuer la structure de l'éthyle-5 Nonadiène-1, 5 diol-3, 4.

$$CH_2 = CH - \underset{OH}{CH} - \underset{OH}{CH} - \underset{C_2H_5}{C} = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

qui ne semble pas avoir été décrit dans la littérature.

a) Spectre I. R.

Les fonctions alcool et la double liaison vinylique donnent les bandes habituelles à 3300, 3050, 1640, 990, 920 et 1840 cm^{-1}.

La double liaison trisubstituée montre sa bande de valence à 1660 cm^{-1}.

b) Spectre de R. M. N.

Entre δ = 0, 7 et δ = 2, 4 apparaissent trois groupes de bande d'intensité totale égale à 12 protons.

Le premier groupe de δ = 0, 7 à 1, 2 p. p. m. correspond aux groupes méthyles de la formule proposée.

Le second δ = 1, 2 à 1, 7 p. p. m. correspond au groupe méthylène central du radical propyle.

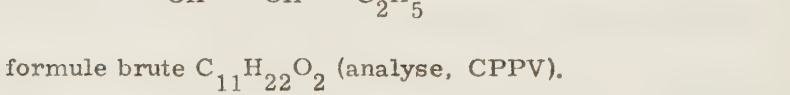
Le troisième enfin δ = 1, 7 à 2, 4 p. p. m. correspond aux groupes méthylènes en α de la double liaison (position moyenne δ = 2, 3 p. p. m.).

On trouve un ensemble de pics δ = 3, 5 à 4, 3 p. p. m. correspondant à 4 protons, ce groupe se simplifie lorsque l'on ajoute quelques traces d'acide trifluoracétique. On distingue alors un groupe de pics prédominant centré à δ = 4, 1 p. p. m. et un autre vers δ = 3, 8 p. p. m. Ils sont attribuables aux deux protons portés par les carbones liés aux hydroxyles différents dans chacun des diastéréoisomères. Les bandes déplacées par l'acide trifluoracétique sont évidemment dues aux protons des groupes hydroxyles. (Le spectre du glycol symétrique de l'α-éthyl β-propyl acroléine que nous avons obtenu donnait pour les hydrogènes liés aux carbones porteurs des hydroxyles une seule bande à δ = 3, 9 p. p. m.). Il semble en fait que dans ce cas précis nous avons obtenu un seul isomère de ce dernier glycol.

Une bande large δ = 4, 9 à 6, 2 p. p. m. correspondant à 4 protons est attribuable aux protons éthyléniques. Notons simplement que, dans le cas du glycol symétrique de l'α-ethyl β-propyl acroléine, le proton éthylénique donne une bande large centrée vers 5, 35 p. p. m.

c) Semihydrogénation

Ce glycol mixte hydrogéné dans les conditions ordinaires, sur Nickel de Raney, conduit à un produit liquide E_5 = 128° qui est l'éthyl-5 nonène-5 diol-3, 4 .



de formule brute $C_{11}H_{22}O_2$ (analyse, CPPV).

1) Spectre infrarouge

Il montre la disparition des bandes à 1640, 990, 920 et 1430 1840 cm^{-1} correspondant à la double liaison vinylique.

Comme on l'a déjà remarqué, dans d'autres spectres de produits semi hydrogénés, on note l'apparition de deux bandes à 970 et 890 cm^{-1}.

2) Spectre de RMN

Ce spectre ressemble beaucoup à celui du glycol biéthylénique dans la région des champs forts. Nous avons un premier groupe de pics δ = 0, 7 à 1, 2 p. p. m. qui correspond aux trois groupements méthyle,

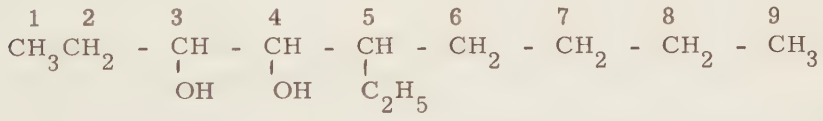
un second δ = 1, 2 à 1, 7 p. p. m. dû aux 2 groupes méthylènes et un troisième δ = 1, 7 à 2, 3 p. p. m. identique à celui obtenu avec le glycol biéthylénique et qui est attribuable aux deux méthylènes en α de la double liaison existante.

Nous trouvons ensuite un large ensemble de raies δ = 3, 1 à 4, 2 p. p. m. qui correspond à 4 protons. Le déplacement de l'une des bandes par addition de traces d'acide trifluoracétique permet de l'attribuer aux protons des deux groupes hydroxyles. D'autre part, nous attribuerons le premier groupe δ = 3, 1 à 3, 6 p. p. m. au proton porté par le carbone 3, c'est-à-dire voisin de l'éthyle (position pour les deux isomères dans le cas du diéthyl glycol δ = 3, 28 et 3, 45 p. p. m. et le 2e groupe δ = 3, 6 à 4, 2 p. p. m. au proton porté par le carbone 4 placé en α d'une double liaison et, de ce fait, plus déplacé vers les champs faibles.

Enfin à δ = 5, 35 p. p. m. apparaît le proton porté par la double liaison restante. Nous pouvons même constater que son couplage reste assez complexe.

d) Hydrogénation sous pression

Elle nous a conduit au même produit ; la double liaison trisubstituée, très encombrée, restant inattaquée. Mais si nous laissons l'hydrogénation se poursuivre pendant une semaine, on finit par obtenir un autre produit, $E_{0,5}$ = 114°, de formule brute $C_{11}H_{24}O_2$ (analyse et CPPV). Les études spectrales prouvent qu'il s'agit de l'éthyl-5 nonadiol-3, 4.



non décrit dans la littérature.

1) Spectre I. R.

On note bien l'absence de toute trace d'insaturation mais l'allure générale du spectre reste très voisine de celle observée pour le glycol diéthylénique et pour le glycol semihydrogéné.

2) Spectre de R. M. N.

Nous trouvons bien de δ = 0, 7 à δ = 1, 8 ppm deux groupes de pics d'intensité totale égale à 20 protons correspondant respectivement aux trois groupes méthyles ($\delta \simeq$ 0, 95 p. p. m.) et aux cinq groupes méthylènes augmentés d'un groupe méthine.

Enfin on trouve une bande large de 3, 25 à 3, 9 p. p. m. d'intensité égale à 4 protons.

Si on ajoute quelques traces d'acide trifluoracétique, on sort une raie d'intensité 2 protons δ = 4, 23 p. p. m. correspondant aux protons hydroxyles.

Il reste alors à δ = 4, 45 p. p. m. une bande assez large d'intensité égale à 2 protons, attribuable aux protons portés par les carbones 3 et 4, ce qui est en accord avec la supposition que nous avions faite pour le produit semi hydrogéné.

oOo

V - CROTONAL + α-METHYL-ACROLEINE

Par réduction d'un mole de chacun de ces aldéhydes, nous obtenons, en plus des deux glycols symétriques, un produit E_{15} = 121°, liquide, de formule brute $C_8H_{14}O_2$ (analyse) et pur par CPPV.

Un dosage des hydrogènes mobiles a été positif et permet d'en dénombrer deux. Une hydrogénation catalytique révèle la présence de deux doubles liaisons.

Après analyse des spectres nous avons pu attribuer à ce produit la structure du méthyl-2 heptadiène-1, 5 diol-3, 4.

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - \underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH = CH - CH_3$$

qui semble n'avoir pas encore été décrit dans la littérature.

La transposition en milieu acide de ce produit a encore confirmé cette structure.

a) Spectre I. R.

A 3350 cm^{-1} nous observons la bande de valence des hydroxyles associés ; avec à 3050 cm^{-1} une inflexion due à la bande de valence des CH des doubles liaisons.

Ensuite apparaît, à 1670 cm^{-1}, la bande de valence de la double liaison -HC = CH- trans et, vers 1640 cm^{-1}, celle de la double liaison $\rangle C = CH_2$.

La première des bandes représente la déformation hors du plan des hydrogènes à 965 cm^{-1} et la seconde à 900 cm^{-1} avec un harmonique faible à 1 800 cm^{-1}.

b) Spectre de R. M. N.

Il présente tout d'abord une bande que l'étude en structure fine révèle comme étant assez complexe, à δ = 1, 7 p. p. m. qui correspond à 6 protons. Elle est attribuable aux deux groupes méthyles dont l'un est couplé comme dans le dipropénylglycol.

Ensuite un groupe de pics δ = 3, 6 à 4, 3 p. p. m. correspond à 4 protons. L'une de ces bandes d'intensité égale à deux protons est attribuée à ceux des groupes hydroxyles par suite de leur déplacement par l'acide trifluor-acétique. Il reste ensuite un ensemble complexe de pics dont on peut distinguer 2 raies principales à 4, 05 et 3, 8 p. p. m. On trouvait pour les deux isomères du dipropénylglycol δ = 3, 78 et 4 p. p. m. et pour le glycol symétrique de l'α-méthylacroléine δ = 3, 96 et 4, 04 p. p. m.

Ensuite, à δ = 4, 7 à 5, 1 p. p. m. se trouve la bande complexe correspondant à 2 protons, caractéristique du groupe $>C = CH_2$.

Puis de δ = 5, 3 à δ = 5, 7p. p. m. un système de pics complexe correspondant à 2 protons qui est attribué à ceux du groupement propényl dont c'est la position usuelle. Une étude fine de ce groupe de pics peut être entreprise.

c) Hydrogénation

Effectuée dans les conditions habituelles, en présence de nickel de Raney, elle conduit à un mélange d'un liquide et d'un solide, admettant l'un et l'autre pour formule brute $C_8H_{18}O_2$ (analyse).

L'étude spectrale de ce produit prouve qu'il s'agit du méthyl-3 heptanediol-3, 4 que nous n'avons pas trouvé dans la littérature.

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH_2CH_2CH_3$$

1) Spectre I. R.

On note la disparition de toutes les bandes d'insaturation.

2) Spectre de R. M. N.

On trouve une première bande δ = 0, 7 à 1, 2 p. p. m. d'intensité égale à 9 protons, attribuable aux trois groupements méthyles et, légèrement imbriquée dans celle-ci, une bande δ = 1, 2 à 2, 1 p. p. m., d'intensité 5 protons, attribuable aux deux groupes CH_2 et au groupe CH ; ce dernier d'ailleurs donne quelques pics un peu plus détachés dans la région de cette bande correspondant aux champs les plus faibles ce qui est normal.

De 2,8 à 3,85 p. p. m., on trouve deux groupes de pics d'intensité totale égale à 2 protons, l'un est centré à δ = 3,1 p. p. m., l'autre à δ = 3,55 p. p. m., correspondant aux deux protons portés par les carbones liés aux hydroxyles.

Une bande large δ = 3,85 à 4,25 p. p. m. qui est déplacée par addition de traces d'acide trifluoracétique est attribuée aux protons des groupes hydroxyles ce qui correspond bien d'ailleurs à son intensité.

d) Transposition

Voir la partie : Transposition.

o0o

VI - CROTONAL + ALDEHYDE TIGLIQUE

La réduction mixte conduit, en plus de glycols symétriques, à un produit, E_{15} = 133 - 134°, de formule brute $C_9H_{16}O_2$ (analyse), pur en CPPV, possédant deux hydrogènes mobiles (dosage) et deux doubles liaisons de type différent (hydrogénation catalytique).

Les études spectrales lui font attribuer la structure du méthyl-3 octadiène-2.6 diol-4-5.

$$CH_3\,CH = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - CH = CH - CH_3$$

Mr J. Wiemann (6) semble l'avoir déjà obtenu.

a) Spectre I. R.

Nous retrouvons les bandes dûes au groupement propényl. Mais la bande de vibration de valence est unique, en effet, le groupement $> C = CH-$ donne aussi une absorption à 1670 cm^{-1}.

Il y a quelques modifications par rapport à chacun des spectres des glycols symétriques. La bande de déformation hors du plan du CH de la liaison $> C = CH-$ semble être à 835 cm^{-1} d'après la comparaison avec les spectres des glycols symétriques.

b) Spectre de R. M. N.

A δ = 1,3 à 2 p.p.m. apparaît une première bande d'intensité égale à 9 protons, attribuable aux trois groupements méthyles différemment couplés.

A δ = 3,4 à 4,2 p.p.m., une large bande d'intensité égale à 4 protons correspondant aux groupement $(CH\,OH)_2$. L'addition d'acide trifluoracétique fait sortir de ce groupe une raie attribuable aux protons des deux hydroxyles.

Il reste alors un système de pics complexes où il est difficile de faire des attributions et même de distinguer deux groupes différents. δ moyen $\simeq$ 3,9p.p.m.

Enfin de δ = 5 p.p.m. à δ = 6 p.p.m. on trouve une bande très complexe, d'intensité égale à trois protons dûe aux protons éthyléniques.

c) Semi-Hydrogénation

L'hydrogène, en présence de Nickel de Raney, dans les conditions ordinaires, se fixe sur ce produit pour donner un liquide E_1 = 98 - 102° dont les spectres montrent qu'il s'agit du méthyl-3 Octène diol-4,5 non encore décrit dans la littérature.

1) Spectre I.R.

Les différences sont faibles par rapport au produit diéthylénique , en dehors d'une meilleure séparation des bandes à 1450 et 1380 cm^{-1} et d'une diminution de la bande à 1670 cm^{-1}.

2) Spectre de R.M.N.

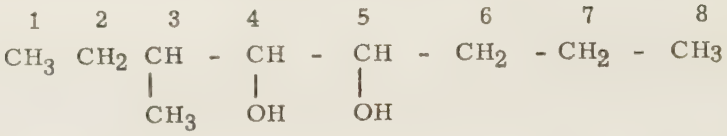
La région correspondant aux groupes méthyles et méthylènes est complexe. On peut cependant attribuer un premier groupe centré à 0,9 p.p.m. aux protons du groupe méthyle 8, un autre groupe large, centré à 1,3 p.p.m., aux deux groupes méthylènes (la largeur de cette bande s'explique non seulement par les couplages, mais aussi par le fait qu'un méthylène en α d'un carbonne porteur d'un groupe hydroxyle a un δ moyen $\simeq$ 1,4 au lieu de 1,25). Enfin, un 3è groupe centré vers δ = 1,6 p.p.m. est attribuable aux deux groupes méthyles portés par la double liaison éthylénique. L'intensité totale correspond bien à 13 protons.

L'action de l'acide trifluoracétique fait sortir une bande fine d'intensité égale 2 protons attribuable aux protons des hydroxyles de la large bande δ = 3,2 à 4,2 p.p.m. Le premier proton à δ = 3,58 p.p.m. doit correspondre à l'hydrogène porté par le carbone 5 voisin du groupement saturé, le second δ = 3,9 à l'hydrogène du carbone 4 placé en α de la double liaison.

Il reste une bande d'intensité égale à un proton et de structure fine mal définie. Elle peut être attribuée au proton éthylénique. Sa position δ = 5,45 p.p.m. correspond assez bien à celle trouvée pour le glycol symétrique de l'aldéhyde tiglique.

d) Hydrogénation totale.

Le glycol mixte hydrogéné en présence de nickel de Raney, mais cette fois sous pression, conduit à un produit E_{15} = 124 - 128° dont une partie cristallisée (F = 66 - 68°). Il s'agit d'un produit de formule brute $C_9H_{20}O_2$ (analyse), pur en C. P. P. V. et auquel les spectres ont fait attribuer la structure du méthyl-3 octanediol-4,5 ; produit non cité dans la littérature.



1) Spectre I. R.

On note la disparition de toutes les bandes d'insaturation.

2) Spectre de R. M. N.

On retrouve dans la région des méthyles et des méthylènes, deux bandes, l'une, d'intensité 9 protons, δ = 0,9 p.p.m., pour les trois méthyles et l'autre, d'intensité 7 protons, pour les trois méthylènes et l'unique groupe méthine.

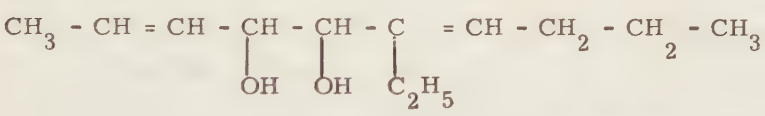
On distingue ensuite à δ = 3,3 et δ = 3,55 p.p.m. deux petites bandes de structure d'ailleurs complexe et d'intensité totale égale à 2 protons, qui sont attribuables aux protons portés par les carbones liés aux hydroxyles.

La bande correspondant aux deux protons des hydroxyles se trouve à 4,15 p.p.m.

o0o

VII - CROTONAL + α-ETHYL β-PROPYL-ACROLEINE

Toujours effectuée dans les conditions types, la réduction a fourni, à côté des glycols symétriques, un produit liquide, E_7 = 135 - 137°, de formule brute $C_{12}H_{22}O_2$ (analyse) pur en CPPV. L'hydrogènation nous a montré qu'il possédait deux doubles liaisons différentes, puis le dosage des hydrogènes mobiles nous a permis d'en déceler deux, et enfin les études spectrales nous font lui attribuer la structure de l'éthyl-6 décadiène-2,6 diol-4,5



Ce produit n'a pas été trouvé dans la littérature.

a) Spectre I.R.

On note l'existence de la bande habituelle à 3300 cm^{-1} correspondant aux hydroxyles.

Les vibrations de valence des deux doubles liaisons apparaissent au même endroit : 1670 cm^{-1}.

On trouve la bande de déformation hors du plan des hydrogènes de la liaison -CH = CH à 965 cm^{-1} et celle de l'hydrogène de la seconde double liaison semble se trouver vers 800 cm^{-1} (comparaison avec le glycol symétrique).

b) Spectre de R.M.N.

Nous retrouvons les groupes de bandes déjà vus pour le spectre du glycol mixte acroléine- α éthyl-β-propylacroléine. Il suffit de noter que le groupement méthyle du groupe propényle

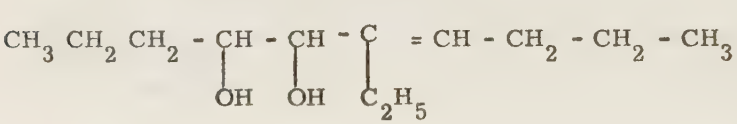
sort à $\delta \simeq 1,7$ p.p.m. entre les deux groupes de bandes correspondant aux deux sortes de méthylènes des groupes propyle et éthyle.

Nous trouvons ensuite un ensemble de pics $\delta = 3,3$ à $4,2$ p.p.m., d'intensité 4 protons, d'où nous pouvons faire sortir par action de l'acide-trifluoracétique la bande d'intensité égale à 2 protons attribuables aux protons des hydroxyles. Les groupes de pics qui restent attribuables aux protons portés par les carbones 4 et 5 ne sont pas nettement séparables.

Les protons éthyléniques donnent naissance à une large bande d'intensité 3 protons de 5 à 5,7 p.p.m.

c) Semi-hydrogénation.

Réalisée dans les conditions normales, en présence de nickel de Raney, elle donne un produit liquide, $E_2 = 120 - 122°$, de formule brute $C_{12}H_{24}O_2$ (analyse et CPPV), inconnu jusqu'alors et auquel l'étude des spectres nous a fait donner la structure de l'éthyle-6 décadiène-6 diol-4,5.



1) Spectre I.R.

Par rapport au glycol mixte la bande à 1670 cm^{-1} a diminué d'intensité tandis que la bande à 965 cm^{-1} tombe à la valeur qu'elle conservera dans le glycol totalement hydrogéné qui présente une bande dans cette même région.

2) Spectre de R.M.N.

Par rapport au spectre du glycol mixte les bandes dûes aux méthyles et aux méthylènes du nouveau groupe propyle se sont fondues dans celles dûes aux protons portés par les carbones 10 et 9, et au méthyle du groupe éthyle. Les positions respectives sont $\delta \simeq 0,95$ et $\delta \simeq 1,35$ p.p.m.

Les méthylènes du carbone 8 et du groupe éthyle placés en α d'une double liaison sont à $\delta = 2,05$ p.p.m.

Les deux protons liés aux carbones porteurs d'hydroxyles apparaissent entre 3,3 et 3,7 p.p.m.

Les protons des hydroxyles sortent à 4 p.p.m.

Enfin le proton éthylénique $\delta = 5,35$ p.p.m. présente une

structure fine assez nette mais difficile à interpréter.

d) Hydrogénation sous pression.

Toujours en présence de nickel de Raney et sous pression pendant 24 h. nous n'avons pas pu hydrogéner la seconde double liaison toutefois, en poursuivant l'hydrogénation pendant 9 jours, nous avons obtenu le glycol saturé (analyse).

1) I. R. - disparition des bandes de valence des doubles liaisons

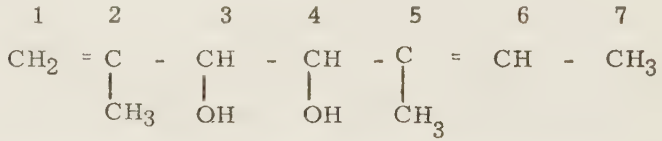
2) R. M. N. - une bande large centrée à 0, 95 p. p. m. pour 9 protons des méthyles, une autre bande large centrée à 1, 35 p. p. m. pour 13 protons dûs à CH_2 et CH ; ensuite on trouve une bande très large à δ = 3, 3 - 3, 8 d'intensité 4 protons qui sont attribuables aux protons des hydroxyles et aux protons portés par les carbones liés aux hydroxyles.

o0o

VIII - α-METHYL-ACROLEINE + ALDEHYDE TIGLIQUE

Un mélange d'une mole de chacun de ces aldéhydes donne, après réduction, outre les glycols symétriques, un produit E_{15} = 124 - 126°, de formule brute $C_9H_{16}O_2$ (analyse), pur en C. P. P. V.

Nous décelons par hydrogénation catalytique la présence de deux doubles liaisons de type différent et le dosage des hydrogènes mobiles nous montre la présence de deux H mobiles et enfin l'étude spectrale nous conduit finalement à lui attribuer la structure du diméthyl-2,5 heptadiène-1,5 diol-3,4.



obtenu sous deux formes dont l'une est cristallisable (F = 32)

Ce produit n'a pas été décrit dans la littérature.

a) Spectre I. R.

La bande de vibration de valence des hydroxyles apparaît à 3350 cm^{-1}. A 1645 cm^{-1} nous observons une bande fine dûe à la vibration de valence de la liaison C = CH_2 qui laisse à peine voir vers 1670 cm^{-1} la bande de valence de la seconde liaison éthylénique. Du côté des bandes de déformation, nous trouvons la bande de déformation hors du plan des hydrogènes de la liaison isopropényl (harmonique à 1800 cm^{-1}).

La déformation hors du plan du CH de la liaison -CH = C- semble apparaître vers 830 - 835 cm^{-1}.

b) Spectre de R. M. N.

Les trois groupes méthyles sortent ensemble à δ = 1,6 p. p. m. dans un doublet d'intensité égale à 9 protons.

Les hydrogènes placés sur les carbones 3 et 4 sortent, ce qui est exceptionnel, sous forme d'un seul pic d'ailleurs un peu large à δ = 3,9 p. p. m.

La bande dûe aux deux protons des hydroxyles se situe aussi dans cette région, elle est déplacée par addition de trace d'acide trifluoracétique.

Nous trouvons enfin centrée à 4,82 p. p. m. une bande d'intensité 2 protons dûe aux hydrogènes du groupe isopropényl. Le dernier proton éthylénique donne naissance à une bande, possédant une structure fine, et centrée à 5,4 p. p. m., position normale. Il faut signaler encore que nous avons réussi à obtenir un produit cristallisé (F = 32) qui présente une modification de la bande à δ = 3,9 p. p. m. Ce produit semble pouvoir être considéré comme l'un des isomères purs.

c) Semi-Hydrogénation

Notre glycol mixte hydrogéné dans les conditions ordinaires, en présence de nickel de Raney, donne un produit liquide, de formule brute $C_9H_{18}O_2$ (analyse, CPPV) que les études spectrales semblent définir comme le diméthyl-2,5 heptène-5 diol-3,4, produit que nous n'avons pas trouvé dans la littérature.

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH\text{-}CH_3$$

I) Spectre I. R.

On note par rapport au spectre du glycol mixte la disparition de la bande fine à 1645 cm^{-1} dûe à la double liaison du groupe isopropényle. Ceci permet d'ailleurs de distinguer nettement à 1670 cm^{-1} la bande de vibration de valence de la seconde double liaison.

De même la bande à 900 cm^{-1} et son harmonique à 1800 cm^{-1} ont disparu.

2) Spectre de R. M. N.

Ce spectre montre à 0,9 p. p. m. les méthyles du radical saturé et à 1,6 p. p. m. ceux situés en α de la double liaison.

L'hydrogène 2 semble sortir entre ces deux bandes vers

δ = 1,4 p.p.m.

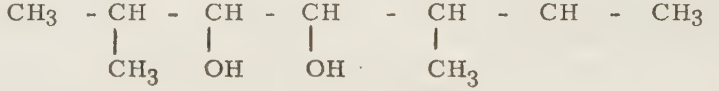
On trouve, après action de l'acide trifluoracétique, un groupe de pics centré, à 3,35 p.p.m., probablement attribuable au proton porté par le carbone 3, voisin du groupe saturé, et un groupe centré vers 3,9 p.p.m. attribuable au proton porté par le carbone 4. Les intensités sont en accord avec ce fait.

La bande dûe aux deux protons des hydroxyles apparaît dans ce cas à δ = 4,75 p.p.m.

Le proton éthylénique donne une bande large d'intensité 1 centrée à 5,4 p.p.m.

d) Hydrogénation totale du glycol mixte.

Une manipulation identique à la précédente, mais effectuée sous pression, conduit à un produit cristallisé F = 116 - 117° de formule brute $C_9H_{20}O_2$ (analyse, CPPV), qui, à l'étude spectrale peut être considéré comme le diméthyl-2,5 heptanediol-3,4. non décrit dans la littérature.



I) Spectre I.R.

Peu de caractéristiques intéressantes, sauf une distinction très nette entre les pics à 1470 et 1380 cm^{-1} et augmentation du pic à 2950 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des CH portés par des carbones sp_3.

2) Spectre de R.M.N.

Les quatre méthyles donnent naissance à une bande large centrée à δ = 0,9 p.p.m. d'intensité égale à 12 protons.

Le groupe méthylène en position 6 et les groupes méthines en 2 et en 5 résonnent de δ = 1,1 à δ = 2 p.p.m.

Les hydrogènes portés par les carbones 3 et 4 liés aux hydroxyles apparaissent en une seule bande large, centrée à 3,3 p.p.m.

La bande correspondant aux deux protons des groupes hydroxyles sort à δ = 4,2 p.p.m.

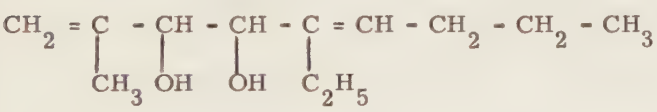
o0o

IX - α-METHYLACROLEINE + α-ETHYL β-PROPYLACROLEINE

Cette réduction a fourni des produits très difficiles à distiller, aussi l'étude n'a pu être aussi poussée que dans les autres cas.

Nous avons cependant isolé, à côté des glycols symétriques, un produit qui n'a jamais été obtenu avec une pureté parfaite.

L'étude spectrale a cependant permis de montrer qu'il s'agissait du méthyl-2 éthyl-5 nonadiène-1,5 diol-3,4.



Ce produit n'a pas été trouvé dans la littérature.

a) Spectre I.R.

Le spectre donné est celui obtenu sur un infracord Perkin Elmer 137 G.

Il présente à 3350 cm^{-1} la bande dûe aux hydroxyles et à 3070 une bande très nette dûe aux protons placés sur la double liaison du groupe isopropényl.

Les bandes dûes aux vibrations de valence des doubles liaisons forment un ensemble assez compact.

b) Spectre de R.M.N.

Ce spectre ressemble beaucoup à celui du glycol mixte obtenu par réduction du crotonal et l'α-éthyl β-propyl acroléine.

Le méthyl placé en α de la double liaison éthylénique apparaît cependant ici en une seule bande.

On note :

- à 0,95 p.p.m. bande dûe au méthyle 9 et à celui du groupe éthyle.

- à 1,4 p.p.m. bande dûe au méthylène 8

- à 1,72 p.p.m. bande dûe au méthyle porté par le carbone 2, donc en α d'une double liaison.

- à δ = 2,05 p.p.m. bande dûe au méthylène 7 et à celui du groupe éthyle, tout deux en α d'une double liaison.

Après addition d'acide trifluoracétique une bande large de 3,8 à 4,5 p.p.m. séparées en 2 raies :

- une première d'intensité égale à 2 protons à 4,6 p.p.m. correspond aux protons des hydroxyles ;

- une seconde de même intensité attribuable aux protons portés par les carbones liés aux hydroxyles à 4 p.p.m. Rappelons que le glycol symétrique de l'α-méthylacroléine donne des bandes à δ = 3,96 et δ = 4,04 p.p.m. pour ses deux isomères.

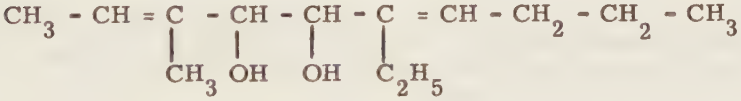
Enfin de 4,75 à 5,1 p.p.m. on note l'absorption des protons éthyléniques du groupe isopropényl et à 5,4 p.p.m. une bande large correspondant au dernier hydrogène éthylénique.

oOo

X - ALDEHYDE TIGLIQUE + α-éthyl β-PROPYLACROLEINE

Un mélange d'une mole de chacun de ces aldéhydes a fourni, après réduction, les deux glycols symétriques et un autre produit ; E_8 = 137 - 141°. En fait d'ailleurs nous avons deux formes de ce même produit.

Ce produit a la formule brute $C_{13}H_{24}O_2$ (analyse et CPPV), il possède deux doubles liaisons de types différents. L'étude spectrale a permis de lui attribuer la structure du méthyl-3 éthyl-6 décadiène-2,6 diol-4,5.



a) Spectre I. R.

Il ne présente rien de particulier. Les deux doubles liaisons ont leurs bandes de valence à 1670 cm^{-1}; La bande dûe à la déformation hors du plan de l'hydrogène placé du côté aldéhyde tiglique se situe à 835 cm^{-1}.

b) Spectre de R. M. N.

Nous décrirons le spectre d'un liquide ayant une température d'ébullition de 137° sous 8 mm. Il présente un ensemble de pics de δ = 0,7 à 2,4 p. p. m. et d'intensité totale égale à 18 protons, qui est difficilement analysable.

Ensuite les protons des groupes hydroxyles résonnent à δ = 2,1 p. p. m.

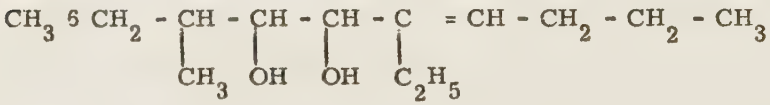
Le phénomène observé ensuite est très intéressant, on obtient deux groupes de pics d'intensité totale égale à 2 protons

à δ =3,85 et δ = 4,4 p.p.m. Il s'agit probablement des mêmes protrons portés par les carbones 4 et 5 sortant à des endroits différents dans les deux isomères. Un spectre effectué sur une autre fraction. E_8 = 141° nous a donné un seul pic très fin pour ces deux protrons à 3,9 p.p.m. Il semble donc que dans ce cas, nous ayons obtenu un isomère presque pur. Dans le spectre de ce dernier produit, la région des méthyles et des méthylènes est aussi simplifiée.

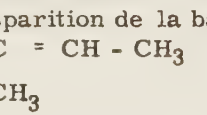
Les protrons éthyléniques donnent naissance à un ensemble de pics d'intensité égale à 2 protrons centré à 5,35 p.p.m. tandis que le deuxième isomère donne seulement trois bandes dans la même région.

c) Semi-Hydrogénation

Hydrogéné, en présence de nickel de Raney, sous pression, notre glycol mixte conduit à un liquide de formule brute $C_{13}\ H_{26}\ O_2$ (analyse et CPPV) auquel nous avons attribué, après étude des spectres, la structure du méthyl-3 éthyl-6 Décaène-6 diol-4,5 produit apparemment encore inconu.



1) Spectre I.R.

Il montre essentiellement la diminution de la bande à 1670 cm^{-1} et la disparition de la bande à 835 cm^{-1} caractéristique de la liaison 

2) Spectre de R.M.N.

Nous obtenons de δ = 0,7 à 2,3 p.p.m. un enchevêtrement de bandes d'intensité égale à 20 protons en position habituelle.

Les protons du groupe $(CHOH-)_2$ sortent ensemble de δ = 3,2 à 4,1 p.p.m.

Après avoir déplacé la bande correspondant aux protons des hydroxyles, il nous reste deux groupes de pics, l'un centré vers 3,9 p.p.m., correspondant probablement au proton du carbone 5, et l'autre centré vers 3,5 p.p.m. correspondant probablement à l'hydrogène porté par le carbone 4.

Le seul proton éthylénique apparait en une bande large

centrée à 5,4 p.p.m., ce qui correspond assez bien à la position trouvée pour ce proton dans le glycol symétrique de l'α-éthyl β-propyl-acroléine.

o0o

Chapitre III

PARTIE EXPERIMENTALE

REDUCTION D'UN MELANGE D'ALDEHYDES α -ETHYLENIQUES

Nous décrirons ici, la méthode utilisée pour tous les aldéhydes lors des études de rendement, bien qu'elle ne soit pas nécéssairement celle qui donne les meilleurs rendements dans chaque cas particulier.
(L'emploi de quantités différentes de chacun des aldéhydes est, par exemple, souvent favorable lorsque les cinétiques de réduction sont différentes.)

L'appareillage utilisé est un flacon de Keller de 4 l 1/2 à 4 cols. L'un porte un réfrigérant ascendant à 8 boules (nécéssaire en cas de démarrage brutal de la réduction) ; l'autre une ampoule à brome, le 3ème un thermomètre (l'introduction du zinc, se faisant par cet orifice) ; le col central est muni d'un agitateur mécanique en verre avec joint de mercure. Le flacon est placé dans un bac contenant un mélange glace-sel.

On introduit dans le flacon, une mole de chacun des aldéhydes, 400 ml d'eau et 200 ml d'éther. On laisse refroidir le mélange agité vigoureusement; lorsque la température atteint -10°C on commence à ajouter simultanément 195 g de poudre de zinc (3 at. g) et 360 g d'acide acétique (6 moles). L'introduction se fait par petites fractions, de sorte que la température reste pratiquement constante.

Il faut noter que cette quantité importante d'acide et de zinc, n'est utile que dans le cas des aldéhydes difficilement réductibles. Nous avons cependant toujours utilisé ces quantités. afin de garder des conditions identiques, dans le but de comparer les rendements.

La température a été choisie inférieure à 0° car, dans ce cas, les produits de réduction duplicative sont obtenus en plus grande quantité et les résidus à la distillation sont moins importants.

Le produit de réduction est ensuite filtré sur büchner; le précipité est lavé à l'éther; le filtrat est neutralisé par du bicarbonate de sodium, et soumis à de nombreuses extractions à l'éther (environ 10 fois) ; car certains glycols sont très solubles dans l'eau ; on sèche la solution éthérée sur SO_4 Mg anhydre.

Après élimination de l'éther, le résidu est distillé.

Distillation des produits de réduction

En général, nous avons effectué une première distillation des produits sur une colonne à remplissage de 35 cm de haut et de diamètre assez important ; les glycols étant des produits assez visqueux. Pour éviter de grandes pertes de chaleur, le long de la colonne, bien que celle-ci soit munie d'une gaine sous vide, nous avons toujours placé un cordon chauffant autour de cette dernière.

Cette distillation effectuée de façon soignée, sur un appareil d'efficacité médiocre, nous permet, dans la plupart des cas, de séparer au moins les produits de réduction simple et les glycols, ainsi que quelques fractions correspondant aux glycols symétriques à l'état pur, obtenus en tête et en queue.

La purification du glycol mixte nécéssite toujours plusieurs distillations sur une colonne "Haage", à bande tournante, à colonne de quartz. Cet appareil présente le double avantage d'une bonne efficacité et d'une régulation automatique de vide. Ce dernier point est important .

Toute distillation est ensuite suivie d'un passage de toutes les fractions en chromatographie de partage en phase vapeur.

CPPV des produits de réduction

La majeure partie de cette étude a été faite sur un appareil de CPPV Prolabo à colonnes de 4 m en spirale et sur un appareil DAM (type Ugine) à 4 colonnes successives d'1 m en U. L'éluant est l'hydrogène ; en phase stationnaire, on s'est toujours limité à deux silicones : Silicone SE 30 et Silicone Rubber (Wilkens) et à une phase polaire de Diéthylène glycol succinate (Wilkens). Celui-ci nous a donné de très mauvais résultats ainsi que certains polyols que nous avions aussi essayés. La meilleure phase s'est trouvée être la Silicone SE 30 toujours absorbée sur brique Sil O Cel C22 broyée, tamisée, lavée aux acides et séchée au laboratoire. Encore les résultats ne sont-ils pas excellents.

Les derniers essais ont été effectués sur un nouvel appareil FM à double colonne d'utilisation simple et rapide et munie de colonnes de 2 m, à diamètre plus faible.

Nous avons rempli ces colonnes de SE 30 ou de Cyano-Silicone, nouvelle phase stationnaire, assez polaire et résistant bien à une température assez élevée (200°). Le pourcentage de phase stationnaire par rapport à la brique a toujours été de 15 ou 20 %.

Les résultats obtenus avec cet appareil ont, presque toujours, été meilleurs que ceux obtenus avec les appareils précédents probablement, grâce au fait que les produits pouvaient être passés à une température inférieure d'environ 40° à celle nécessaire avec les autres appareils.

D'autre part, le cyano Silicone s'est montré, lorsqu'il ne nécessite pas une température de passage trop élevée, comme une excellente colonne bien que donnant des temps de rétention assez longs.

o0o

1) - ACROLEINE + CROTONAL -

Vinylpropénylglycol

$CH_2 = CH - CHOH - CHOH - CH = CH - CH_3$

A) Réduction.

On a traité 56 gr d'acroléine et 70 gr de crotonal distillé selon la méthode que nous avons décrite.

Après distillation sur colonne à remplissage on a récupéré :

1) 14 g de produits de réduction simple $E_{15} \leqslant 50°$

2) 97 g. de glycols $E_{0,4} = 55 - 100°$

3) 13 g. de résidus.

Cette distillation faite lentement, nous conduit à quelques tubes de mélanges enrichis en glycols mixtes.

Ces mélanges sont redistillés sur la colonne Haage, ce qui nous a permis de séparer, après une à deux distillations :

1) - une fraction de 39,5 g. ; $E_{15} = 102 - 103°$ qui est l'hexadiène-1,5 diol-3,4 ou divinylglycol (4)
Analyse $C_6H_{10}O_2$:
calc. % C = 63,13 H = 8,83
tr. % C = 63,19 H = 8,91
Littérature (6)
$E_{14} = 99,5 - 101,5$

2) - l'octadiène-2,6 diol-4,5 ou dipropénylglycol $E_{15} = 125°$
Litt.(6) : $E_{15} = 125$.

3) - l'heptadiène-1,5 diol-3,4 ou vinylpropénylglycol de formule :
$CH_2 = CH - CHOH - CHOH - CH = CH - CH_3$

qui est un mélange des deux isomères érythro et thréo :

E_{15} = 116 n_D^{25} = 1,475

analyse $C_7H_{12}O_2$:

calc. % C = 65,59 H = 9,44

tr. % C = 65,87 H = 9,62

Litt. (6) : E_{12} = 111 n_D^{23} = 1,4732

B) Etude de l'heptadiène-1,5 diol-3,4

1) par C.P.P.V.

Une colonne en silicone sur les appareils D.A.M. et Prolabo à 180° donne :

- un seul pic pour le divinylglycol
- une bande assez large avec des bosses suivie d'un pic fin bien caractéristique du glycol mixte
- deux pics caractéristiques pour le dipropénylglycol correspondant à ses deux isomères, mais il y a recouvrement partiel des bases des pics.

On obtient presque le même résultat avec une colonne en silicone sur l'appareil F.M. à 130°.

Le meilleur résultat est obtenu sur cet appareil avec une colonne en cyano-silicone à 130-140° : les trois pics correspondant chacun à un glycol sont bien séparés.

2) Spectres I.R. et R.M.N. mentionnés plus haut.

3) Dosage des hydrogènes mobiles.

La méthode employée est la méthode de Zéréwitinoff, le réactif étant l'iodure de méthyl magnésium, en solution dans l'oxyde de butyle. La réaction a lieu à froid, en atmosphère d'azote.

Nous avons opéré sur 90 mg de glycol mixte.

Le volume théorique pour 2 H mobiles dans les conditions de l'expérience (t = 18°) est de 33,58 ml ; le volume effectivement recueilli est de 33,25 ml.

4) hydrogénation en heptanediol-3,4.

2,56 g. du glycol mixte sont placés dans une fiole à

hydrogéner avec 20 ml d'alcool et environ 0,5 g. de Ni de Raney préparé suivant Vavon et R. Paul (28). Pendant 3 h 1/2 le produit absorbe 910 ml d'hydrogène.

La quantité théorique pour 2 liaisons éthyléniques, à la température de l'expérience est 960 ml.

Le nickel est soigneusement filtré, l'alcool chassé sous vide et le produit saturé est distillé avec précaution :

On obtient surtout des cristaux blancs et sublimables, avec une petite quantité d'un liquide. Il s'agit certainement de deux isomères de l'heptanediol- 3,4.

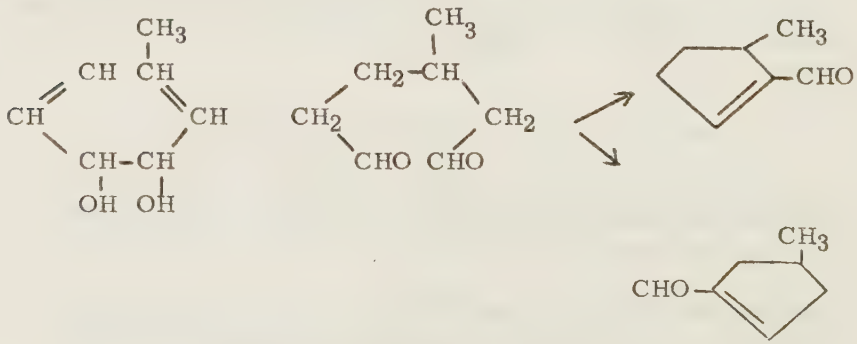
Les cristaux fondent à 104 -104,5°, au microscope polarisant, à platine chauffante, ils sont solubles dans le chloroforme et peu solubles dans tétrachlorure de carbone. Litt. (6), F = 103-104 et (27) F = 98-99.

5) transposition en milieu acide
Voir 2ème partie.

6) isomérisation thermique.

Le but de cette étude était l'identification des épaulements existant dans le chromatogramme, surtout à haute température ; nous avons chauffé 5 g. de glycol pendant 5 h à la température de 280° sous un vide partiel pour que le capillaire d'entrée d'air puisse fonctionner; alors nous avons obtenu surtout un produit dont le pic coïncide avec l'épaulement existant dans le chromatogramme du produit de départ. L'isomérisation dans un four, sur ZnO, à la température de 280°C, nous mène au même résultat.

D'après la R. M. N. nous avons deux produits isomères, on peut interprêter la formation de ces deux isomères par réaction de Cope, mis au point par Chuche (29) pour la transposition thermique des glycols symétriques.



E_{40} = 77° n_D^{21} = 1,475

Analyse $C_7H_{10}O$ Calc. % C = 76,32 H = 9,15

tr. % C = 76,02 H = 9,37

Remarque : au cours des isomérisations, nous nous sommes aperçus que nos glycols étaient suffisamment résistants pour qu'il soit possible de les distiller à la trompe à eau et il s'avère que la séparation est meilleure et la décomposition négligeable.

o0o

II) - ACROLEINE + α METHYL-ACROLEINE

Méthyl-2 hexadiène-1,5 diol-3,4

$C_7H_{12}O_2$ ou $CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CHOH - CHOH - CH = CH_2$

Réduction.

A partir de 56 g. d'acroléine et de 70 g. d'α méthyl acroléine, la première distillation nous a fourni 25 g. de produits de réduction simple ($E_{15} \ll 45$) et 97 g. de glycols ($E_{0,4} = 55$ à 90°).

Après 3 à 5 distillations à la colonne à bande tournante, nous avons pu séparer les produits suivants :

1) le divinylglycol (41 g.)

2) le diméthyl-2,5 hexadiène-1,5 diol-3,4 (36 g.) sous ses deux formes d l et méso.

$E_{15} = 111 - 116$ lit. (16) $\quad E_{20} = 116,5 - 120$

Analyse $C_8H_{14}O_2$:

calc. % C = 67.57 H = 9,93

tr. % C = 67.46 H = 10.18

3) une fraction ($E_{20} = 113°$, $n_D^{21} = 1,481$) qui est le méthyl-2 héxadiène-1,5 diol-3,4 sous les deux formes érythro et thréo (19 g)

Analyse $C_7H_{12}O_2$:

calc. % C = 65,59 H = 9,44

tr. % C = 65,93 H = 9,64

Nous avons pu isoler, à l'état pur, une quantité de produit suffisante pour effectuer l'analyse et les études spectroscopiques qui sont déjà mentionnées. Le rendement est calculé d'après le chromatogramme du produit presque pur. Il faut noter que dans

ce cas particulier, l'appareil Haage employé n'est pas assez perfectionné pour une telle séparation.

Etude du méthyl-2 hexadiène-1,5 diol-3,4

a) par C. P. P. V.

La chromatographie a été effectuée sur la colonne silicone à 180° avec l'appareil D. A. M. ou 130° avec l'appareil F. M. ; les pics se séparant assez bien, mais le pic correspondant au glycol de l'α-méthyl-acroléine, seul, montre avant le pic principal, quelques bosses qui sont génantes, car les divinylglycols et le glycol mixte donnent des pics se superposant à ces bosses.

b) Les spectres I. R. et R. M. N. sont mentionnés plus hau

o0o

III) ACROLEINE + ALDEHYDE TIGLIQUE -

Méthyl-5 heptadiène-1,5 diol-3,4

$$CH_2 = CH - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CH_3 \quad \text{soit } C_8H_{14}O_2$$

A) Réduction.

A partir de 56 g. d'acroléine (E=56°) et de 84 g. d'aldéhyde tiglique (E = 117°), la première distillation nous a donné 70 g. de produits de réduction simple ($E_{20} \leqslant 60$) et 61 g. de glycols ($E_{0,4}$ = 55 - 120°) en plus de 4 g. de séridus.

Après 1 à 2 distillations à la colonne Haage, nous avons pu séparer :

1) du divinyl-glycol (41 g.)

2) le diméthyl-3,6 octadiène-2,6 diol-4,5 (13 g.) E_{15} = 135 - 137,5.

En fait les premières fractions sont souvent liquides et les dernières facielement cristallisables. Il y a donc séparation des deux isomères de ce glycol. L'analyse a été faite sur les cristaux.

Analyse $C_{10}H_{18}O_2$:

calc. % C = 70,54 H = 10,66

tr. % C = 70,84 H = 10,44

M. J. Wiemann(6) indiquait E_{12} = 132 - 135.

3) une fraction E_{15} = 122° (7,5 g.). Ce liquide d'indice n_D^{25} = 1,4785 est le méthyl-5 heptadiène-1,5 diol-3,4.

Analyse $C_8H_{14}O_2$:

calc. % C = 67,57 H = 9,93

tr. % C = 67,72 H = 9,91

D'après M. J. Wiemann (6) E_{12} = 116-117 et n_D^{24} = 1.4808

B) Etude du méthyl-5 heptadiène-1,5 diol-3,4.

1) par C. P. V. Différents essais, dans le choix de la phase stationnaire de la température, nous a montré que la cyanosilicone à 140° (appareil F. M.) donne de bons résultats ; les pics des glycols sont alors bien séparés.

Au contraire, une phase en silicone donne des bandes qui, bien que caractéristiques, sont mal séparées.

2) Spectres I. R. et R. M. N. mentionnés plus haut.

3) dosage des hydrogènes mobiles. Nous avons opéré sur 71 mg de glycol mixte.

Le volume théorique pour 2 H, dans les conditions de l'expérience, est de 24 ml.

Le volume effectivement recueilli est de 23,9 ml.

4) Hydrogénation :

a) 1,42 g. de glycol mixte sont hydrogénés à pression et température ordinaire, sur nickel de Raney. Nous constatons une absorption de 230 ml d'hydrogène au lieu de 240 ml calculé pour une double liaison. Après traitement habituel, nous isolons un produit correspondant à semi-hydrogénation ; c'est le méthyl-3 heptène-2 diol-4,5

$$CH_3 - CH_2 - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CH_3$$

pour lequel les spectres I. R. et R. M. N., prouvent la structure proposée.

Analyse $C_8H_{16}O_2$:

calc. % = 66,63 H = 11,18

tr. % = 67,04 H = 11,33

La double liaison en position 5 (trisubstituée) n'est donc pas touchée dans ces conditions.

b) 3 g. de glycol mixte sont hydrogénés en présence de Ni de Raney, sous une pression de 40 Kg/cm^2 à température ordinaire. On obtient cette fois-ci après 24 h un produit totalement saturé : E_2 = 98°, n_D^{21} = 1,455 qui est le méthyl-3 heptanediol-4,5.

$$CH_3 - CH_2 - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CH_2 - CH_3$$

Analyse $C_8H_{18}O_2$:

calc. % C = 65,71 H = 12,41

tr. % C = 65,95 H = 12

Remarque : l'expérience nous a montré que les glycols provenant de la réduction acroléine + aldéhyde tiglique sont assez stables à température élevée, donc on peut les distiller à la trompe à eau sans décomposition.

o0o

IV) - ACROLEINE + α-ETHYL β-PROPYL-ACROLEINE

Ethyl-5 nonadiène-1,5 diol-3,4

$$CH_2 = CH - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - C_3H_7 \text{ soit } C_{11}H_{20}O_2$$

A) La réduction est effectuée sur 56 g. d'acroléine et 126 g. d'α-éthyl β-propyl-acroléine.

Une première distillation donne 100 g. de produits de réduction simple et 78 g. de glycols ($E_{0,4}$ = 55 - 140°) ; les fractions $E_{0,4}$= 110- 124 se sont montrées riches en glycol mixte, l'alcool correspondant à l'α-éthyl α-propyl-acroléine distille dans des conditions voisines du divinyl glycol et leur séparation demande en général une nouvelle distillation.

Fraction de tête :

$C_3H_7-CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CH_2OH$ éthyl-2 ol-1 hexène-2 ou α- éthyl β-propyl allylique

E_{10} = 77 n_D^{19} = 1,451

Analyse $C_8H_{16}O$:

calc. % C = 74,94 H = 12,58

tr. % C = 74,84 H = 12,33

J.V. Braun (30) a donné : E_{12} = 71, n_D = 1,4418 ; tandis que Casals (7) a indiqué E_{10} = 76, n_D^{17} = 1,4520 qui est en accord avec notre résultat.

Une à deux distillations à la colonne Haage ont donné :

1) du divinylglycol (34 g.)

2) le diéthyl-5,8 dodécadiène-4,8 diol-6,7 ($E_{0,4}$ = 138)

39 g. pour ce produit Casals (7) a donné : $E_8 = 163$.

3) un glycol mixte qui est l'éthyl-5 nonadiène-1,5 diol-3,4 (5 g.) $E_8 = 132$, $n_D^{25} = 1,471$.

Analyse $C_{11}H_{20}O_2$:

calc. % C = 71,69 H = 10,94

tr. % C = 71,33 H = 11,20

Remarque : le glycol α-éthyl β-propyl acroléine se décompose à température assez élevée, ce qui nous empêche de distiller nos glycols par exemple sous 20 mm.

B) Etude de l'éthyl-5 nonadiène-1,5 diol-3,4

1) par C. P. P. V. pour le divinylglycol et l'alcool, nous avons choisi une phase de silicone à la température de 120° (F. M.) ou 160 - 180° (D. A. M.), tandis que pour les autres produits, la phase de silicone à la température de 160 - 180° (F. M.) convient bien.

2) Spectres I. R. et R. M. N. mentionnés plus haut.

3) Dosage des hydrogènes mobiles.

Nous avons opéré sur 120 mg de glycol mixte. Le volume théorique pour 2 H, dans les conditions de l'expérience, est 31,4 ml : le volume recueilli est 30,9 ml.

4) Hydrogénation.

a) Nous avons hydrogénés 1,38 g. du glycol mixte en présence de nickel de Raney dans les conditions habituelles. L'absorption finale a été de 160 ml au lieu de 168 ml calculé pour une double liaison. Le liquide obtenu après traitement habituel ($E_5 = 128°$, $n_D^{21} = 1,463$) se révèle être le produit semi-hydrogéné, qui correspond à : l'éthyl-5 nonène-5 diol-3,4

$$CH_3 - CH_2 - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - C_3H_7 \text{ soit } C_{11}H_{22}O_2$$

Analyse $C_{11}H_{22}O_2$:

calc. % C = 70,92 H = 11,9

tr. % C = 71,18 H = 12,04

b) Un essai d'hydrogénation en présence de nickel de Raney, pendant 24 h, sous 40 Kg/cm^2, a redonné le produit de

semi-hydrogénation. La double liaison en position 5 reste donc inattaquée. Mais si nous poursuivons l'hydrogénation pendant une semaine, nous obtenons, après traitement habituel, un liquide $E_{0,5} = 114$, $n_D^{21} = 1,455$ correspondant à l'éthyl-6 nonanediol-3,4.

$$CH_3 - CH_2 - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - C_3H_7$$

Analyse $C_{11}H_{24}O_2$:

calc. % C = 70,16 H = 12,85

tr. % C = 70,82 H = 12,91

Remarque :

Dans le but d'augmentation du rendement en glycol mixte, nous avons essayé deux méthodes suivantes :

1) Nous avons introduit progressivement (pendant 12 h) le mélange acide + une mole d'acroléine dans le ballon contenant l'eau, l'éther et une mole de l'α-éthyl β-propyl-acroléine.

Nous avons obtenu 0,09 moles de glycol mixte, soit un rendement trois fois supérieur à celui de la méthode type.

2) Cette fois nous avons ajouté progressivement pendant 24 heures, 5 moles d'acroléine et l'acide nécessaire, au mélange eau, éther, une mole de chaque aldéhyde, le rendement s'est amélioré et pratiquement nous n'avons pas obtenu le glycol symétrique correspondant à l'α-éthyl β-propyl acroléine.

COUPURE THERMIQUE DU GLYCOL α-ETHYL β-PROPYL ACROLEINE

En essayant de transposer thermiquement notre glycol, nous avons observé une coupure et dismutation très facile qui n'apparaissait pas dans le cas des glycols symétriques provenant des autres aldéhydes expérimentés. 50 g. de ce glycol, à la température 280-320° nous a donné facilement 35 g. d'aldéhydes saturé ($E_{30} = 69°$) et non saturé ($E_{30} = 80°$)

$$C_3H_7\text{-}CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}} \text{---CHOH-CHOH-} \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}} = CH - C_3H_7$$

$$C_3H_7\text{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} = C - CHO \longleftrightarrow C_3H_7\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CHO$$

Ce que nous avons vérifié d'abord par C. P. P. V., par comparaison avec des échantillons authentiques, puis par I. R. et R. M. N.

La réaction ci-dessus nous permet d'interprêter l'existence en C. P. P. V. d'un pic situé bien avant celui du glycol α-éthyl β-propyl acroléine. Il est dû aux deux aldéhydes qui se forment dans la décomposition.

oOo

V)- ALDEHYDE CROTONIQUE + α-METHYLACROLEINE :

propénylisopropénylglycol

$$CH_3 - CH = CH - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH_2$$

La réduction, effectuée sur 70 g. de crotonal et 70 g. d'α-Méthylacroléine donne :

a) 44 g. de produits de réduction simple ($E_{15} \leqslant 52°$)

b) 92 g. de glycols ($E_{0,5}$ = 80 - 110°), il faut noter que nous sommes en présence de trois isomères, sans tenir compte des diastéréoisomères correspondants. Une à deux distillations très soignées à la colonne Haage permettent de séparer :

1) le glycol symétrique correspondant à l'α-méthylacroléine (18 g.) E_{15} = 111 - 116°

2) le dipropénylglycol (27 g.) E_{15} = 125°

3) une fraction E_{15} = 121°, n_D^{21} = 1,478 (27 g.) qui est le méthyl-2 heptadiène-1,5 diol-3,4.

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CHOH - CHOH - CH = CH - CH_3$$

Analyse ($C_8H_{14}O_2$)

calc.	%	C	=	67.57	H = 9,93
tr.	%	C	=	67.74	H = 9,60

Etude du Méthyl-2 heptadiène-1,5 diol-3,4

A) par C. P. P. V. sur appareil F. M., équipé d'une colonne silicone, à 135°, on obtient trois pics correspondants à l'ordre suivant : glycol résultant de l'α-Méthyl acroléine, glycol mixte,

dipropénylglycol ; mais les deux premiers pics sont assez proches l'un de l'autre, tandis qu'une colonne cyanosilicone 140° donne trois pics bien séparés.

B) Spectre I.R. et R.M.N.
Voir plus haut.

C) Dosage des hydrogènes mobiles

Volume théorique de CH_4 libéré pour 66 mg à 21° : 22,3 ml.

Volume trouvé de CH_4 " " " " " : 22,55 ml

D) Hydrogénation

Elle a été faite sur 3,55 gr. du glycol mixte, en présence de Nickel de Raney, à pression ordinaire à 25°.

Nous constatons que le produit a absorbé 1170 ml d'hydrogène en 150 min. alors que la quantité théorique pour deux doubles liaisons à 25° est 1200 ml.

Le produit d'hydrogénation se présente sous forme d'une huile blanchâtre qui apparaît comme un mélange ; l'analyse de cette huile donne le résultat suivant :

Analyse ($C_8H_{18}O_2$) :

calc.	%	C	=	65,71	H	= 12,41
tr.	%	C	=	66,15	H	= 12,53

Nous pensons qu'il s'agit d'un mélange de deux diastéréoisomères que nous avons séparé de la façon suivante : nous distillons le mélange ce qui nous conduit à 2 fractions, la première fraction cristallise lentement, (E_{24} 126), tandis que la deuxième (E_{24} = 126-130) est très pâteuse, celle-ci est dissoute dans l'éther de pétrole (E = 35 - 40°) ; aussitôt après la formation de cristaux, on décante la fraction liquide ; les cristaux sont redissous dans le même solvant, et traité de la façon semblable, après 4 opérations identiques, on obtient un produit pur F = 75 - 76°.

E) Transposition.

Voir 2ème partie.

ooo

VI) - ALDEHYDE CROTONIQUE ET ALDEHYDE TIGLIQUE

Propényldiméthylvinylglycol :

$CH_3 - CH = C(CH_3) - CHOH - CHOH - CH = CH - CH_3$

A partir de 70 g. de crotonal et de 84 g d'aldéhyde tiglique, nous avons obtenu :
56 g. de produits de réduction simple ($E_{35} \leqslant 60°$) et
80 g. de glycols ($E_{0,6} = 90 - 120°$) et 5 g. de résidu.
2 à 4 distillations à la Haage (bande tournante) ont permis de séparer :

I) Le dipropénylglycol (48,5 g.) $E_{15} = 125°$

2) Le glycol symétrique de l'aldéhyde tiglique (6 g.) $E_{15} = 135 - 137,5°$;

3) Une fraction de 15 g. ($E_{15} = 133 - 134°$, $n_D^{25} = 1,4805$) correspondant au méthyl-3 octadiène-2,6 diol-4,5 :

$$CH_3 - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CHOH - CHOH - CH = CH - CH_3$$

(lit. (6) $E_{12} = 124 - 125°$, $n_D^{24} = 1,478$)

Analyse ($C_9H_{16}O_2$) :

calc. % C = 69,19 H = 10,32

tr. % C = 69,48 H = 10,31

Etude du Méthyl-3 octadiène-2,6 diol-4,5

A) par C. P. P. V.

Une colonne de silicone à la température de 150° (F. M.) donne trois formes bien séparées ; on peut avoir le même résultat à 190 - 200° sur les autres appareils.

B) Spectres I. R. et R. M. N. Voir plus haut.

C) Hydrogénation

a) Elle a été faite sur 1,56 g. de glycol mixte, en présence de nickel de Raney, dans les conditions ordinaires et à la température 20°.

Après 3 heures de réaction, l'absorption d'hydrogène est de 236 ml, ce qui correspond à la quantité théorique pour la saturation d'une seule double liaison. Après traitement habituel, on obtient un liquide (E_2 = 98 - 102, n_D^{21} = 1,4605) dont les spectres montrent qu'il s'agit bien du méthyl-3 octène-2 diol-4,5 :

$$CH_3 - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CHOH - CHOH - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

Analyse $C_9H_{18}O_2$:

calc. % C = 68.31 H = 11,47

tr. % C = 68.07 H = 11,55

b) On a hydrogéné sous 40 Kg/cm^2 pendant 24 h, en présence de nickel de Raney, 1,30 gr de produit mixte. On obtient après traitement habituel un produit qui est distillé (E_{15} = 124 - 128°), dont une partie cristallise immédiatement ; les cristaux sont essorés et recristallisés dans l'éther de pétrole (F = 66 - 68°)

Analyse ($C_9H_{20}O_2$)

calc. % C = 67,45 H = 12,58

tr. % C = 67,47 H = 12,83

correspondant à un isomère du méthyl-3 octane diol-4,5

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - CHOH - CHOH - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

D) Dosage des hydrogènes mobiles

La manipulation effectuée sur 80 mg de glycol mixte, nous a permis de recueillir 24,8 ml de gaz. Le volume théorique calculé pour deux hydrogènes, dans nos conditions, était de 24,6 ml.

E) Transposition Voir 2ème partie.

VII) - CROTONAL + α-ETHYL β-PROPYL ACROLEINE

La réduction effectuée sur 70 g. de crotonal et 126 g. d'α-éthyl β-propyl acroléine a donné :

a) 83 g. de produits de réduction simple ($E_{0,6} \leqslant 80°$) dont 57 g. d'α-éthyl β-propyl allylique.

b) 99 g. de glycols ($E_{0,6}$ = 80 - 140°). Une à deux distillations sur la colonne Haage ont permis de séparer :

1) le divinylglycol 38,5 g.

2) le glycol symétrique de l'α-éthyl β-propylacroléine (28,5 g.)

3) un produit (33 g.) ; E_7 = 135 - 137°, n_D^{25} = 1,473 ; qui est l'éthyl-6 décadiène-2,6 diol-4,5.

$$CH_3 - CH = CH - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - C_3H_7$$

Analyse ($C_{12}H_{22}O_2$) :

calc. % C = 72,59 H = 11,03

tr. % C = 72,68 H = 11,18

Etude de l'éthyl-6 décadiène-2,6 diol-4,5

A) par C. P. P. V.

Les points d'ébullition des 3 glycols étant assez éloignés les uns des autres, il est possible de faire passer le dipropényl-glycol sur la colonne de silicone à 180° (Prolabo ou D. A. M.) ; mais le glycol mixte passe à 230° (Prolabo) et le glycol symétrique de l'α-Ethyl β-propyl acroléine nécessite une température

de 250°. Si on injecte le mélange à 250°, il y a dégradation de ce dernier glycol et, ces produits de dégradation donnent des pics voisins de celui du dipropénylglycol, tandis que si nous opérons à 180°; seul sortira de la colonne le dipropénylglycol.

Nous avons identifié les produits des différentes fractions de distillation par C. P. P. V. aux températures données plus haut (180°, 230 et 250°). De plus, nous avons constaté que l'appareil F. M. à 170° - 180° (colonne de silicone) donne de bons résultats pour identifier le glycol mixte et le glycol symétrique de l'α-éthyl β-propyl acroléine.

B) I. R. et R. M. N. Voir plus haut.

C) Dosage des hydrogènes mobiles

100 mg de glycol mixte ont libéré 24,4 ml de gaz au lieu de 24,2 ml, calculés pour 2 hydrogènes, dans les conditions de l'expérience.

D) Hydrogénation.

a) 0,99 g. du glycol mixte ont été hydrogénés, en présence de Nickel de Raney, dans les conditions ordinaires. La quantité absorbée est de 113 ml alors que la théorie prévoit 120 ml pour une seule double liaison, dans les conditions de l'expérience.

Après traitement habituel, nous obtenons un liquide (E_2 = 120-122°, n_D^{21} = 1,4585) qui est un mélange des isomères erythro et thréo de l'éthyl-6 décaène-6 diol-4,5.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - C_3H_7$$

la structure proposée est vérifiée par R. M. N. et I. R.

Analyse ($C_{12}H_{24}O_2$) :

calc. % C = 71,95 H = 12,08

tr. % C = 71,77 H = 12,58

b) Un essai d'hydrogénation totale, en présence de Nickel de Raney sous 45 Kg/cm^2, pendant 24 h, a échoué et n'a mené qu'au produit semihydrogéné : mais si on poursuit cette hydrogénation pendant 9 jours à 30°, il y a hydrogénation totale des deux doubles liaisons. Par distillation on obtient un liquide (E_5 = 136 - 138°, n_D^{21} = 1,455)

Analyse ($C_{12}H_{26}O_2$) :

calc.	%	C	=	71,23	H	= 12,95
tr.	%	C	=	71,41	H	= 12,93

oOo

VIII) - α-METHYL ACROLEINE + ALDEHYDE TIGLIQUE

A partir de 70 g. d'α-méthyl acroléine et 84 g. d'aldéhyde tiglique, nous avons obtenu :

a) 80 g. de produits de réduction simple ($E_2 \ll 60°$)

b) 67 g. de glycol ($E_{0,6}$ = 80 - 110°)

Après 2 distillations, à la Haage, nous avons isolé :

1) le glycol symétrique de l'α-méthylacroléine (E_{15} = 111-116°) (35,5 g.)

2) le glycol symétrique de l'aldéhyde tiglique (E_{15} = 135-138°) (16,5 g.)

3) une fraction de 21,5 g. (E_{15} = 124-126°, n_D^{25} = 1,4785) qui est le diméthyl-2,5 heptadiène-1,5 diol-3,4.

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} - CHOH - CHOH - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}} = CH - CH_3$$

Les fractions E_{15} = 124° sont moins importantes, les autres E_{15} = 126 sont plus abondantes. Nous avons séparé des cristaux (F = 32°), donc nous avons en fait une demi séparation de deux formes de ce glycol.

Analyse ($C_9H_{16}O_2$) :

	calc. %	C	=	69,19	H = 10,32
cristaux :	tr. %	C	=	69,37	H = 10,48
liquide :	tr. %	C	=	68,82	H = 10,14

Etude du diméthyl-2,5 heptadiène-1,5 diol-3,4

A) - par C. P. P. V.

On peut l'identifier sur silicone, à la température 145° (F. M.) ; si la température des de 140°, le glycol de l'aldéhyde tiglique sort très mal ; mais les deux autres glycols sont mieux séparés. Une colonne de cyano silicone à la température de 150° (F. M.) donne les meilleurs résultats, mais dans ce cas là, chromatographie est très longue à faire.

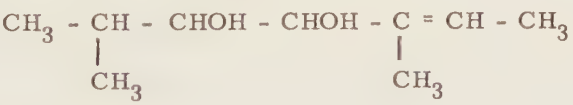
B) - I. R. et R. M. N. mentionnés plus haut.

C) - Dosage des hydrogènes mobiles

96 mg du glycol mixte à 18°, ont dégagé 45,6 ml de CH_4, tandis que le volume théorique pour deux hydroxyles, dans la même condition, est de 45,84 ml.

D) - Hydrogénation.

a) 4,68 g. de glycol mixte ont été hydrogénés, en présence de nickel de Raney, à 20° et pression ordinaire. Nous avons obtenu les résultats suivants : la quantité absorbée est de 710 ml alors que la théorie prévoit 720 ml, pour une seule double liaison. Après traitement habituel, nous isolons un produit semihydrogéné (E_1 = 92°) qui est le diméthyl-2,5 heptène-5 diol-3,4.



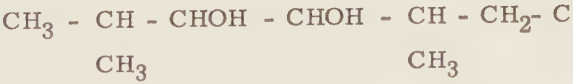
Analyse ($C_9H_{18}O_2$)

calc. % C = 68.31 H = 11.47

tr. % C = 67.96 H = 11.67

Le produit cristallise par refroidissement, la recristallisation dans l'éther de pétrole a donné des cristaux (F = 60,5 - 61°5

b) L'hydrogénation sous 40kg/cm^2, en présence de Nickel de Raney, conduit à un produit totalement hydrogéné, cristallisé, F = 116 - 117° (éther de pétrole) qui est le diméthyl-2,5 heptane-diol-3,4.



Analyse ($C_9H_{20}O_2$)

calc.	%	C	=	67.45	H	= 12.58
tr.	%	C	=	67.04	H	= 12.44.

o0o

IX) - α-METHYLACROLEINE + α-ETHYL β-PROPYLACROLEINE

METHYL - 2 ETHYL - 4 DECADIENE - 1,5 DIOL - 3,4

$C_{12}H_{22}O_2$ soit $CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C} = CH - C_3H_7$

La réduction effectuée sur 70 g. d'α-Méthylacroléine et 126 g. d'α-éthyl β-propyl acroléine, a fourni :

a) 100 g. de produits de réduction simple

b) 89 g. de glycols

Les distillations effectuées par la suite donnant beaucoup de décomposition.

Nous donnons ici les résultats obtenus par distillations et étude chromatographique.

a) 48 g. du glycol symétrique d'α-méthylacroléine

b) 20 g. du glycol symétrique de l'α-éthyl β-propyl-acroléine.

c) 20 g. d'un produit que nous pensons être le glycol mixte correspondant (décadiène-1,5 diol-3,4); mais, nous avons remarqué que le produit de distillation est beaucoup plus mobile que le produit de départ et, sur l'appareil Haage, il ne distille pas à température fixe. Nous avons essayé une fraction plus visqueuse (E_{10} = 130 - 131°) comme glycol mixte, mais, la R. M. N. et l'I. R. montrent que nous sommes encore en présence des impuretés de l'aldéhyde provenant probablement de la transposition thermique.

oOo

X) - ALDEHYDE TIGLIQUE + α-ETHYL β-PROPYLACROLEINE

Méthyl-3 éthyl-6 décadiène-2,6 diol-4,5.

$$CH_3 - CH = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C} = CH - C_3H_7 \text{ soit } C_{13}H_{24}O_2$$

La réduction effectuée sur 84 g. d'aldéhyde tiglique et 126 g. d'α-éthyl β-propyl acroléine a fourni :

a) 115 g. de produits de réduction simple

b) 67 g. de glycols.

Une à deux distillations successives ont permis d'isoler :

1) le glycol symétrique de l'aldéhyde tiglique 20,5 g.

2) le glycol symétrique de l'α-éthyl β-propylacroléine 21 g.

3) une fraction de 21 g. (E_8 = 137 - 141) qui est le glycol mixte correspondant (méthyl-3 éthyl-6 décadiène-2,6 diol-4,5) non cité dans la littérature.

En fait nous avons deux paliers de distillations.

a) E_8 = 137 n_D^{25} = 1,478

Analyse ($C_{13}H_{24}O_2$) :

calc. % C = 73,53 H = 11,39

tr. % C = 73,53 H = 11,43

b) E_8 = 141° n_D^{25} = 1,478

Analyse : $C_{13}H_{24}O_2$:

tr. % C = 73,71 H = 11,56

correspondant apparemment aux deux formes de diastéréoisomères de glycol mixte étendu.

ETUDE DU METHYL-3 ETHYL-6 DECADIENE-2,6 DIOL-4,5.

A) par C. P. P. V.

Les meilleures conditions de C. P. P. V. sur appareil Prolabo avec une colonne de silicone sont les suivantes :

1) 200 - 210 pour le glycol symétrique de l'aldéhyde tiglique

2) 230 pour le glycol mixte

3) 250 pour le glycol symétrique de l'α-éthyl β propylacroléine.

Sur un appareil F. M. il est possible d'obtenir des résultats satisfaisants à une température de 170-180°. L'observation des chromatogrammes obtenus nous a montré une transformation totale des pics, entre la fraction à 137 et celle qui passe à 141°.

B) dosage des hydrogènes mobiles :

160 mg de glycol à 21° nous a donné 37 ml de CH_4, la valeur théorique correspondant à 2 hydroxyles est de 36,2 ml.

C) Spectres I. R. et R. M. N. cités plus haut.

D) Hydrogénation :

1) Une hydrogénation sur nickel de Raney dans les conditions ordinaires n'a montré aucune absorption, ce qui est d'ailleurs normal, du fait d'un certain encombrement au voisinage des doubles liaisons.

2) L'hydrogénation de 1,5 g. du glycol mixte en présence de nickel de Raney sous 40 Kg/cm^2 pendant 24 h a conduit à un produit semi-hydrogéné liquide qui est le méthyl-6 décaène-6 diol-4,5

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{C_2H_5}{|}}{C} = CH - C_3H_7$$

E_2 = 128 - 130 $n_D^{24,5}$ = 1,463

Analyse ($C_{13}H_{26}O_2$)

calc. % C = 72,84 H = 12,23

tr. % C = 73,35 H = 12,40

Deuxième Partie

DESHYDRATATION DES GLYCOLS

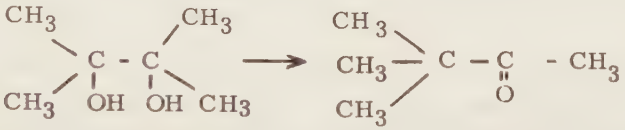
- CHAPITRE I -

- PARTIE THEORIQUE -

A) Transposition pinacolique.

Généralités :

L'étude de la transposition pinacolique intéresse les chimistes depuis que Fittig (31) a observé la transposition du tétra méthyl éthylène glycol.

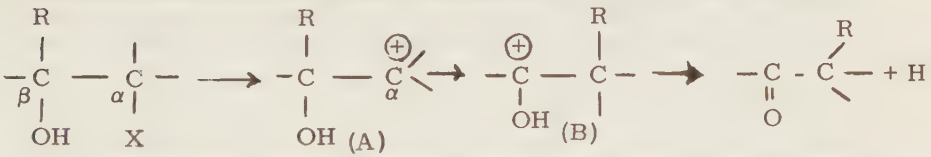


Elle a été traitée dans de nombreux articles généraux (32 à 35).

Mécanisme :

On propose pour cette transposition plusieurs mécanismes différents.

1 - Meerwein lui a donné pour origine la formation de cations carbonium comme pour la transposition rétropinacolique.



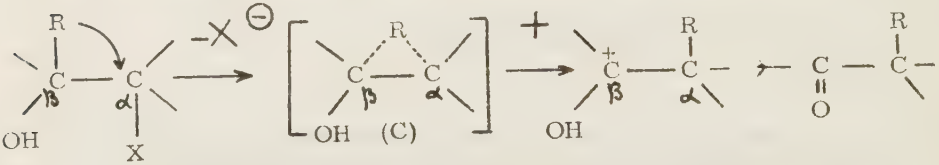
Ce schéma peut expliquer la déshydratation d'un α-glycol en milieu acide ($X = \overset{+}{O}\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}$), la déshalogénation d'une halohydrine (X = halogène) et la désamination nitreuse d'un α-aminoalcool ($X = \underbrace{N\equiv N}_{+}$)

L'intermédiaire ionique a d'ailleurs pu être montré par conductibilité dans le cas d'un carbocation très encombré (36).

Des recherches plus récentes ont montré que ce mécanisme n'est pas toujours valable ; car dans le cas de composés ayant des carbones asymétriques en α et β, la transposition n'est pas toujours accompagnée de racémisation ; dans certains cas, il y a inversion de la configuration de ces deux carbones ; et même rétention de configuration ; cette conséquence stérique prouve que l'asymétrie des carbones siège de la transposition, ne disparait pas complètement au cours de la réaction, ce qui est incompatible avec la formation transitoire d'ions plans.

2 - Les conséquences stériques et cinétiques montrent que le déplacement de R peut accompagner le départ de X.

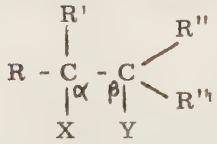
On obtient un ion carbonium intermédiaire (C) présentant une structure non plane, mais pyramidale appelé ion ponté.



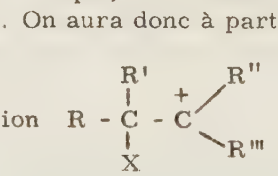
Les différents facteurs qui déterminent le mécanisme non concerté (1) ou concerté (2), ont fait l'objet de nombreuses études (37 - 38).

On admet que les radicaux alcoyles migrent suivant le premier mécanisme, tandis que les radicaux aromatiques et vinyliques (très donneur d'électrons réagissent suivant le mécanisme concerté.

3 - Ces deux mécanismes n'expliquent pas tous les résultats obtenus à l'aide de composés actifs et marqués ; l'étude sur des composés ayant des atomes de carbones (α ou β) marqués, ou un atome de carbone marqué dans des noyaux aromatiques liés à ces carbones, a conduit à supposer que les ions carbonium intervenant sur les carbones α ou β peuvent tourner autour de la liaison CαCβ, les conditions provoquant cette rotation étant dûes à des facteurs nombreux : stérique, de stabilité, de température, de solvant en particulier. On aura donc à partir du dérivé :

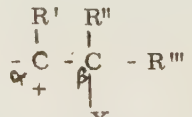


l'ion

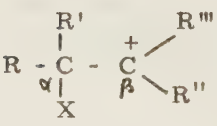


par exemple qui

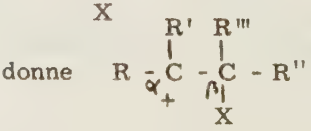
pourra donner l'ion



mais aussi



donne



donc inversion sur le carbone β par rotation de l'ion carbonium. Il pourra en être ainsi, si les radicaux R' et R'' sont très encombrés par eux mêmes ou par solvatation, R''' l'étant moins. Il en est de même évidemment si l'ion αC^{+} tourne autour de la liaison $C\alpha C\beta$; généralement, le pourcentage de ces rotations est faible et ce ne sont que des techniques très précises de chromatographie p.ex. qui ont permis de mettre en évidence la complexité de cette transposition (39).

Cette dernière interprétation nous montre l'importance de la stabilité des carbocations intervenant dans ces réactions ; c'est l'intervention et la formation de carbocations plus stables qui semble interpréter aussi nos résultats.

B) Déshydratation des glycols bisecondaires.

On avait observé deux modalités différentes pour la deshydratation des glycols bisecondaires.

1) - Les glycols aliphatiques de formule générale R-CHOH-CHOH-R' conduisent à la formation d'une ou deux cétones théoriquement possibles (40).

$$R - CHOH - CHOH - R' \begin{cases} \nearrow R - CO - CH_2 - R' \\ \searrow R - CH_2 - CO - R' \end{cases}$$

Lorsque R = R', il ne peut se former qu'une seule cétone.

2) - Diarylglycols symétriques. Il y a formation d'aldéhyde par une transposition dite hydrobenzoïque (40), correspondant à la migration de l'un des radicaux.

$$Ar - CHOH - CHOH - Ar \longrightarrow (Ar)_2 CH - CHO$$

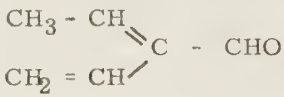
Ces études ont été faites par Tiffeneau et coll. (42) qui ont remplacé aussi un radical Ar par un radical vinyl ; ce produit conduisant à l'aldéhyde par migration d'un radical puis celle de la double liaison.

$$C_6H_5 - CHOH - CHOH - CH = CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ \quad C - CHO \\ \diagup \\ CH_3 - CH \end{matrix}$$

Par contre, un radical saturé menait à la cétone correspondante par suite de la migration de l'hydrogène (43).

$$C_6H_5 - CHOH - CHOH - CH_2 - CH_3 \longrightarrow C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_2 - CH_3$$

Il semblait donc que le radical vinyle puisse avoir une influence sur l'allure de la transposition. Pour s'en assurer, Tiffeneau et coll. ont étudié la transposition en milieu acide du divinylglycol (44). Ceci les a conduit à obtenir un mélange d'aldéhydes insaturés avec une prédominance de



La structure de ce produit était avancée d'après les résultats de l'hydrogénation. Il y a donc transposition du radical avec migration de la double liaison.

Par la suite, les études complémentaires (45) ont montré que le caractère éthylénique du radical vinyle, s'atténue par l'introduction de radicaux substituants.

L'expérience ayant été faite sur le dipropénylglycol, a montré (46) l'existence de deux mécanismes : migration de l'hydrogène ou du radical. Les produits n'ont d'ailleurs pu être obtenus à l'état pur.

C - Déshydratation des glycols dissymétriques.

Nous nous sommes proposés de généraliser cette étude à des glycols dissymétriques, le but de ce travail était d'étudier ces transpositions, afin de savoir quel radical migrait préférentiellement. A la suite des résultats obtenus, on verra que ce travail peut être envisagé de différentes façons.

- Choix de l'acide agissant préférentiellement sur l'hydroxyle voisin de l'un des radicaux, que nous avons mis au point pour les radicaux vinyle et propényle (travail en cours)

- L'emploi de radicaux porteur de carbones marqués peut donner des résultats, comme cela a été fait dans des cas analogues, mais cette méthode est longue et délicate.

Nous avons repris le travail déjà effectué sur les glycols symétriques, afin de vérifier et d'identifier les produits obtenus.

Nous allons exposer des résultats obtenus dans chaque cas particulier.

Dans la transposition du divinylglycol, nous n'avons pratiquement obtenu que l'aldéhyde biéthylénique conjugué.

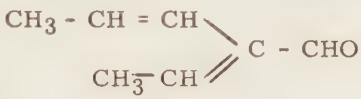
On observe donc bien des résultats en accord avec les classifications données, tant pour l'effet donneur d'électrons, que pour l'aptitude migratrice (47).

$$\text{Phényle} \gtrsim \text{vinyle} > \text{H}$$

Le radical vinyle n'a pas de substituant, il est donc compréhensible que nous ayons la migration totale de la double liaison.

- Dans le cas du dipropénylglycol, nous avons surtout obtenu l'aldéhyde conjugué et un peu d'aldéhyde non conjugué, donc la migration de la double liaison s'effectue moins facilement, contrairement à ce que Tiffeneau et coll. (46) avaient observé ; nous n'avons pas obtenu de cétone correspondant à la transposition de l'hydrogène.

- Le vinylpropényl glycol nous a conduit à isoler uniquement l'aldéhyde conjugué suivant.

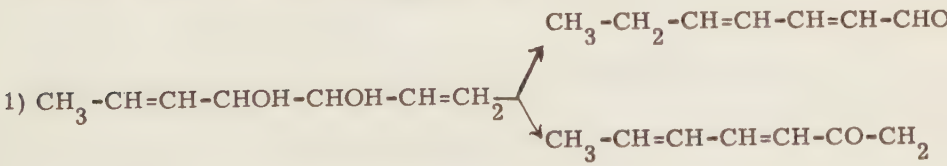


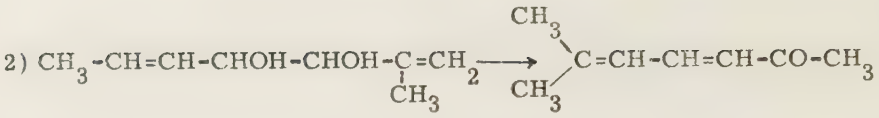
qui correspond à la migration de la double liaison vinylique. Il faut noter que nous gagnons ainsi l'énergie correspondant à une conjugaison et une hyperconjugaison.

- Le glycol mixte provenant du crotonal et de l'α méthyl acroléine conduit à deux aldéhydes conjugués suivant que la migration affecte la double liaison propényle ou isopropényle. Dans ce cas nous avons obtenu aussi la cétone suivante :

elle est du type de celles données par migration de l'hydrogène, mais modifiée par une hydrogénation ultérieure.

Mais à part ces produits classiques, nous avons observé une réaction inattendue conduisant à des composés carbonylés diéniques conjugués linéaires dans les cas suivants ;



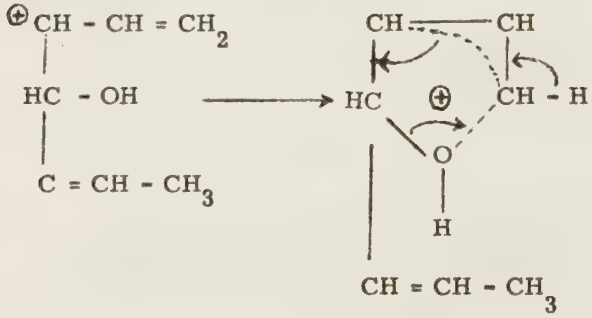


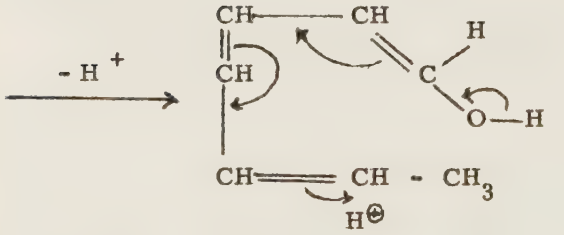
Nous allons exposer une hypothèse de mécanisme pour l'obtention de ces produits.

Dans le premier cas (vinylpropénylglycol), le carbocation peut se former en γ du vinyle ou en α du propényle.

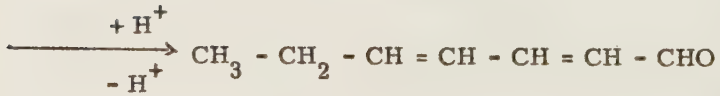
a) - Formation du carbocation en γ du groupement vinyle.

On obtient l'heptadiénal par migration d'un groupe OH selon le schéma suivant :





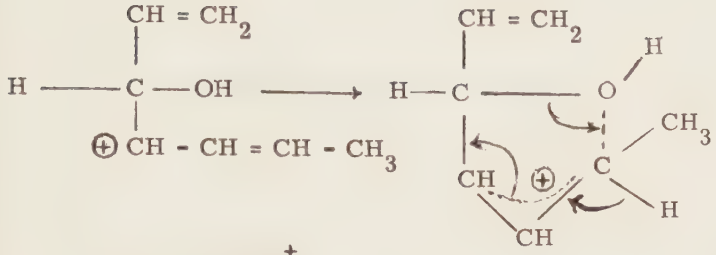
Heptadiénal sous forme énolique

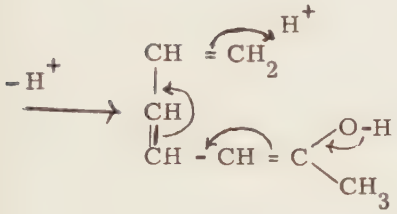


Heptadiène - 2,4 al - 1

b) - Formation du carbocation en γ du groupement propényle

On obtient l'heptadiénone comme suit :

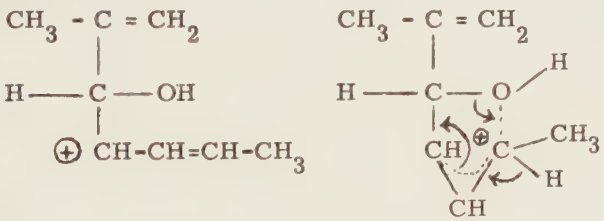


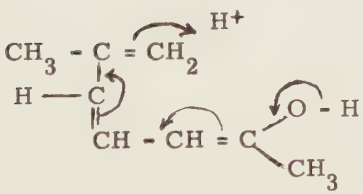


Heptadiénone sous sa forme énolique

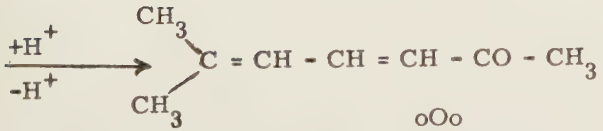
Ce composé a été comparé à un échantillon authentique (48)

Dans le cas du glycol provenant de l' α-méthyl-acroléine + crotonal, l'obtention de la méthyl - 2 heptadiène-2 , 4 - one - 6 peut s'expliquer par le même mécanisme à partir du carbocation formé en α du groupement propényle

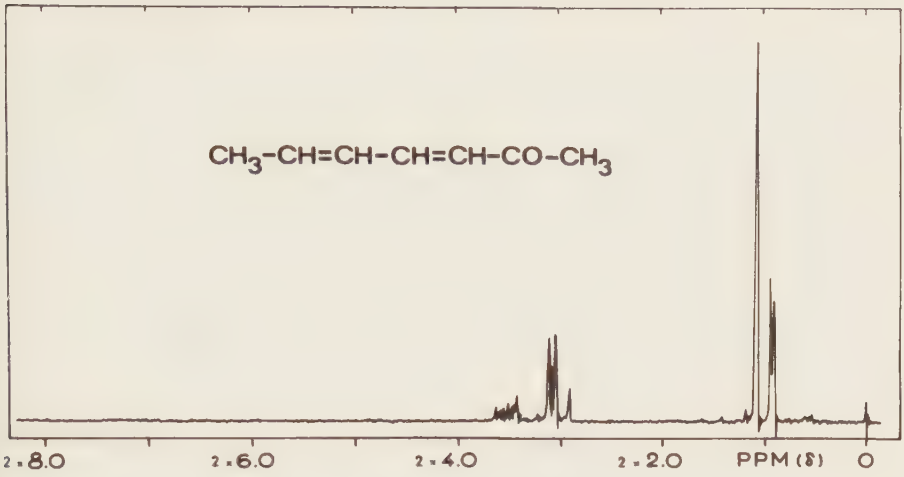


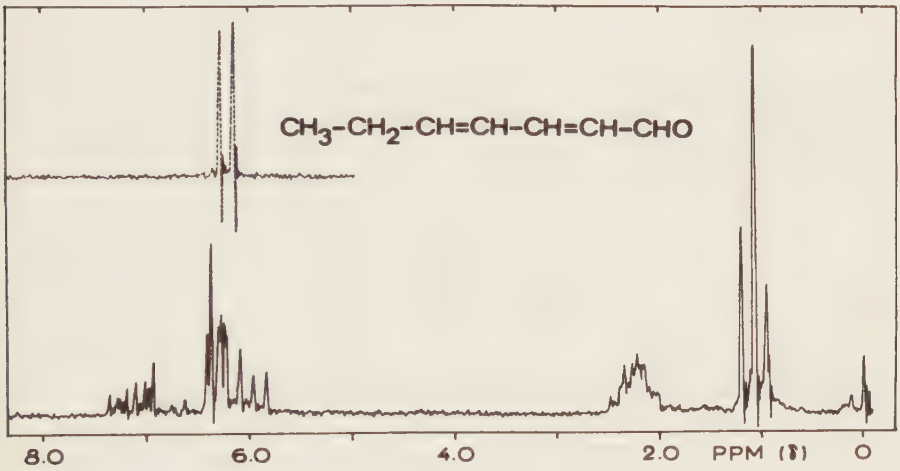


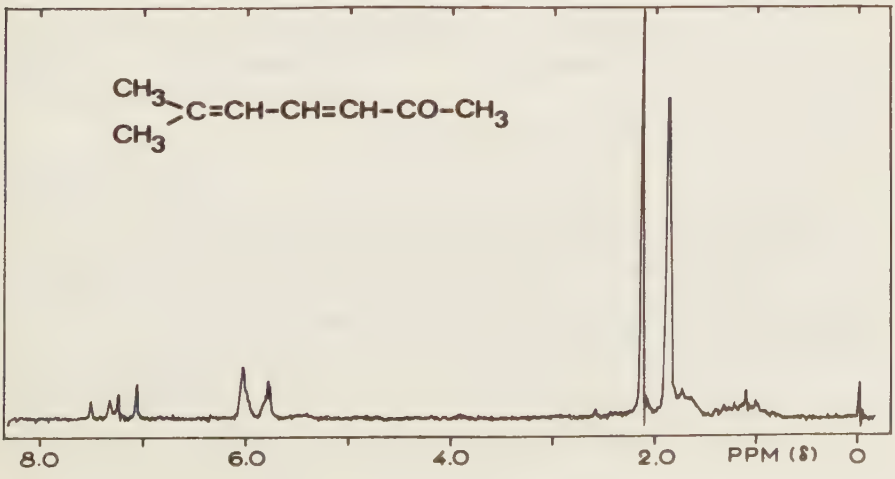
Forme énolique



oOo


CH3-CH=CH-CH=CH-CO-CH3
2·8.0
2·6.0
2·4.0
2·2.0
PPM (δ)
0


CH3-CH2-CH=CH-CH=CH-CHO
8.0
6.0
4.0
2.0
PPM (δ)
0


CH3
C=CH-CH=CH-CO-CH3
CH3
8.0
6.0
4.0
2.0
PPM (δ)
0

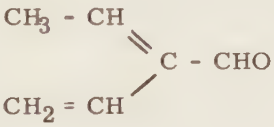
- CHAPITRE II -

- ETUDE SPECTRALE DES PRODUITS OBTENUS -

A) - Etude générale.

I - Transposition du divinylglycol

Cette transposition effectuée en milieu acide, nous a conduit pratiquement à un produit unique de formule brute C_6H_8O, trouvé pur en C.P.P.V. et à l'analyse. Les données spectrales nous permettent de lui attribuer la structure du vinyl-2 crotonal.



Ce produit a déjà été décrit en partie, dans la littérature (44, 49, 50), Urion et Tiffeneau avaient obtenu, indépendamment, ce produit par une méthode voisine de la nôtre.

1) - I.R.

On note dans le spectre de ce produit :

- Une bande à 2700 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence du CH aldéhydique.

A 1690 cm^{-1} la bande de valence du carbonyle aldéhydique conjugué.

Les vibrations de valence des doubles liaisons se trouvent à 1630 et 1595 cm^{-1}. La première est probablement dûe à la liaison trisubstituée qui est d'ailleurs la plus conjuguée.

La liaison vinylique montre la vibration hors du plan du CH à 990 cm^{-1} et celle du CH_2 à 925 cm^{-1} avec son harmonique à 1850 cm^{-1}.

2) - R.M.N.

On trouve centré à 2,08 p.p.m. un doublet d'intensité 3 protons, attribuable au méthyl couplé avec le proton en α.

De 5,2 à 7 p.p.m. apparaît un ensemble de pics d'intensité 4 protons, qui doit être attribué aux protons éthyléniques.

Enfin à 9,5 p.p.m. le proton aldéhydique découplé en doublet.

Une étude détaillée de ce spectre a été faite par double irradiation.

Nous reviendrons sur ce spectre à la fin de ce chapitre.

3) - Hydrogénation.

L'hydrogénation sur nickel de Raney nous a conduit à l'alcool saturé correspondant :

$(C_2H_5)_2$ CH - CH_2OH éthyl-2 butanol-1

littérature (51 - 52)

Produit pur en C.P.P.V. ainsi qu'à l'analyse.

1° - I.R.

- Apparition de la bande de valence du groupement OH à 3300 cm^{-1}.

- Disparition des bandes dûes aux doubles liaisons.

2° - R.M.N.

Un multiplet centré à 0,9 p.p.m. d'intensité égale à 6 protons dûs aux protons des 2 méthyles.

- Un ensemble de pics de 1,1 à 1,6 p.p.m. d'intensité égale à 5 protons attribuables aux méthylènes des groupements éthyles et au méthine.

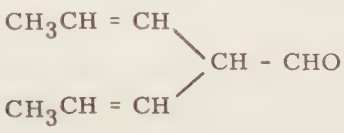
- Un doublet centré à 3,4 p.p.m. dû aux protons du groupement CH_2OH

- Enfin, OH donne naissance à un seul pic à 3,8 p.p.m. déplacé vers les champs faibles par l'addition de trace d'acide trifluoracétique.

II - Transposition du dipropénylglycol.

Cette transposition nous a conduit à un nombre plus important de produits que nous citerons, dans l'ordre croissant des points d'ébullition.

A - Propényl-2 pentène-3 al-1



Les spectres obtenus ont confirmé la structure ci-dessus.

1 - Spectre I.R.

On trouve : à 2700 cm^{-1} la bande de vibration de valence du CH aldéhydique.

- à 1725 cm^{-1} la bande de vibration de valence d'un carbonyle non conjugué.

- à 965 cm^{-1} la bande de déformation hors du plan des hydrogènes des doubles liaisons. La présence de cette bande indique bien que les hydrogènes sont en position trans sur les deux liaisons.

Il est très difficile de préciser la place exacte de la bande de valence des doubles liaisons ; elle doit être d'ailleurs assez faible étant donnée la symétrie de ces liaisons, qu'explique probablement la simplicité de ce spectre.

2 - R.M.N.

On note :

- deux pics centrés à 1,75 p.p.m. d'intensité 6 protons attribuable aux deux méthyles, l'un et l'autre dédoublés parl'hydrogène voisin (J = 4,8 Hz).

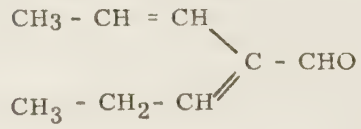
- De 3,4 à 4,1 p.p.m. deux petites bandes de structure assez complexe et d'intensité 1 proton, qui ont été attribuées au proton tertiaire en α du groupe aldéhydique.

- De 5,2 à 6 p.p.m., un groupe de pics d'intensité 4 protons attribuable aux quatre protons éthyléniques.

- Le doublet correspondant à l'hydrogène du groupe aldéhydique à 9,44 p.p.m. La constante de couplage avec l'hydrogène tertiaire voisin semble être 2 Hz, ce qui est faible. L'étude de la structure fine montre encore l'existence d'un couplage lointain.

B - Propényl-2 pentène-2 al-1

Le produit $C_8H_{12}O$ que nous avons obtenu à l'état pur et auquel nous avons attribué la structure



a déjà été identifié (53 - 54)

Nous avons étudié les spectres de ce produit.

I - I.R.

On trouve : - à 2700 cm^1 vibration de valence du CH aldéhydique.
- à 1690 cm^1 vibration de valence du CO conjugu
- à 965 cm^1 vibration hors du plan des hydrogènes de la double liaison bisubstituée placée en position trans.
A 1590 cm^{-1} et 1625 cm^{-1} les vibrations de valence des doubles liaisons respectivement bi et trisubstituées.

2 - R.M.N.

On note :

- Le triplet correspondant au CH_3 du groupe CH_3 - CH_2 centré à 1,11 p.p.m.

- Le CH_2 correspondant donne naissance à 5 pics centrés à 2,45 p.p.m.

- A 1,82 p.p.m., le méthyle placé sur la double liaison dédoublé par le proton voisin.

- Un groupe de pics d'intensité égale à 3 protons de 6 à 6,7 p.p.m. attribuable aux protons éthyléniques.

- Enfin, le proton aldéhydique à 9,75 p.p.m. dédoublé par un couplage lointain.

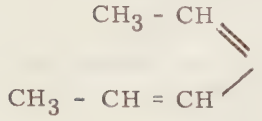
C - Une cétone éthylénique.

Cette cétone a été obtenue en faible quantité et à l'état impur. Les spectres I.R. et R.M.N. montrent qu'il s'agit d'une cétone éthylénique possèdant un groupement acétyle.

Il est probable qu'elle est du type de celles trouvées dans les transpositions suivantes.

III - Transposition du vinylpropénylglycol.

A - Propényl-2 butène-2 al-1 ou ∝-propénylcrotonal.



soit $C_7H_{10}O$

1 - I.R.

On trouve essentiellement :

- A 2700 cm^{-1} vibration de valence du CH aldéhydique.

- A 1690 cm^{-1} vibration de valence du CO conjugué

- A 965 cm^{-1} déformation hors du plan des hydrogènes de la liaison disubstituée disposés en trans.

2 - R.M.N.

On note :

- Les groupes méthyles en deux doublets centrés à 1,83 et 2,03 p.p.m., celui du côté des champs les plus faibles est probablement celui placé en de la fonction aldéhyde.

- Un groupe très compliqué d'intensité égale à 3 protons de 5,7 à 7 p.p.m. attribuable aux protons éthyléniques.

- Finalement, un pic dédoublé à 9,34 p.p.m. dû au proton aldéhydique (J = 1,8 Hz).

B - Heptadiène - 3,5 one - 2

$CH_3 - CH = CH - CH = CH - CO - CH_3$

1 - I.R.

On note :

- A 1670 cm^{1} la vibration de valence du CO conjugué.

- A 990 cm^{1} la bande de déformation du CH en trans au lieu de 970

A 1590 et 1625 cm^{1} les bandes intenses dûes aux vibrations de valende des doubles liaisons disubstituées!

2 - R.M.N.

On trouve :

- Un doublet d'intensité égale à 3 protons, centré à 1,82 p.p.m. attribuable aux protons du méthyle porté par la double liaison, couplé avec l'hydrogène en α. $J \simeq 6$ Hz.

- A 2,15 p.p.m. un pic d'intensité égale à 3 protons, dû au méthyle voisin du carbonyle.

- Enfin, les protons éthyléniques en deux groupes de bandes : 5,8 à 6,4 p.p.m. d'intensité égale à 3 protons,
6,8 à 7,4 p.p.m. d'intensité égale à 1 proton.

C - A la fin de la distillation, on obtient un produit $E_{23} = 87$ l'étude spectrale semble en accord avec la formule suivante :

$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH = CH - CHO$ heptadiène-2,4 al-1

Les bandes à 2700 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} sont en accord avec la présence d'une fonction aldéhydique. Deux bandes à 1640 et 1595 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations des doubles liaisons conjuguées.

2 - **R.M.N.**

On note :

- A 1,15 p.p.m. un triplet d'intensité égale à 3 protons,

- De 2 à 2,6 p.p.m. un multiplet d'intensité égale à 2 protons,

- La région vinylique est séparé en 2 groupes de pics.

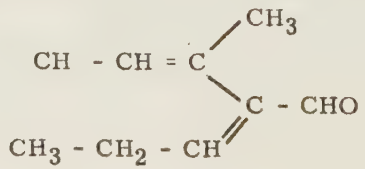
L'un de 5,7 à 6,6 p.p.m. correspondant à 3 protons, l'autre de 6 à 7,5 p.p.m. correspondant à 1 proton, ce qui semble caractéristique d'un système diénique conjugué : une allure identique de cette région a été, en effet, obtenue pour le spectre de l'hexadiénal ou celui de l'heptadiène 35 one-2 (travail en cours).

- à 9,6 p.p.m., un doublet pour le proton aldéhydique.

IV - Transposition du méthyl-3 octadiène-2,6 diol-4,5.

Parmi les différents produits obtenus nous en avons identifié deux :

A - Un aldéhyde conjugué de formule brute $C_9H_{14}O$ qui est : le propylidène-2 méthyl-3 pentène-3 al-1.



1 - I.R.

On note :

- A 2700 cm^{-1} vibration de valence du CH aldéhydique .
- A 1690 cm^{-1} la bande de vibration de valence du CO conjugué.
- A 1620 cm^{-1} la bande de vibration de la double liaison.

2 - R.M.N.

On note :

- Un multiplet centré à 1,08 p.p.m. d'intensité égale à 3 protons dûs au CH_3 du groupe éthyle. Un doublet dû aux CH_3 à 1,66.

- Un multiplet centré à 2,33 p.p.m. (de 2 à 2,8 p.p.m.) d'intensité égale à 2 protons dû aux hydrogènes du méthylène.

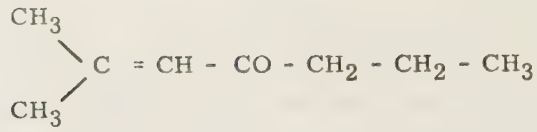
- Un ensemble de pics centré à 5,2 p.p.m. d'intensité 1 proton dû à l'hydrogène éthylénique situé en γ par rapport à la fonction d'aldéhyde.

- Enfin, un triplet centré à 6,35 p.p.m. d'intensité égale à l'hydrogène situé en β qui est couplé avec le méthylène voisin.

- A 9,3 p.p.m. un seul pic d'intensité égale à 1 proton dû au proton aldéhydique.

B - Nous avons observé l'existence d'un autre aldéhyde conjugué en faible quantité que nous n'avons pu obtenir parfaitement pur. Le spectre R.M.N. cependant, prouve la structure suivante :

$CH_3 - CH_2 - C(CH_3) = C - CHO$ propényl-2 méthyl.3 pentène 2 al 1
$\quad\quad\quad



1 - I.R.

On trouve :

- A 1690 cm^{-1} la bande de valence d'un carbonyle conjugué

- A 1635 la bande de valence d'une double liaison

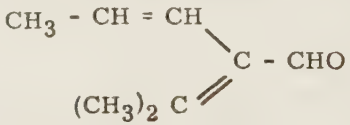
2 - R.M.N.

On note :

- plusieurs multiplets de structure complexe entre 0,7 et 2,75 p.p.m. d'intensité totale égale à 13 protons, attribuables aux trois méthyles et aux deux méthylènes.

- un pic isolé vers 7,25 p.p.m. d'intensité égale à 1 proton, attribuable au proton éthylénique.

B - Méthyl-3 propényl-2 butène al 1



1 - I.R.

On note :

- A 2700 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} les bandes dûes respectivement aux vibrations de valence du CH et du CO aldéhydique conjugué.

- A 1625 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} les bandes de valences des doubles liaisons.

2 - R.M.N.

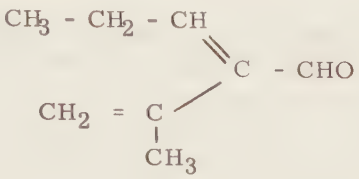
On note :

- Un système de pics entre 1,8 et 2,16 p.p.m. d'intensité égale à 9 protons attribuables aux trois méthyles (celui du CH_3-CH = couplé en 2 à 1,8 p.p.m. et 2 pics séparément à 2 et à 2,16 p.p.m. dûs aux méthyles de l'isopropényl)

- Un multiplet centré à 6,1 p.p.m. d'intensité égale à 2 protons dû aux hydrogènes éthyléniques.

- Un pic non dédoublé à 10 p.p.m. dû au proton aldéhydique.

C - Isopropényle-2 pentène-2, al-1



1 - I.R.

On trouve :

- A 2700 cm^{-1} vibration de valence du CH aldéhydique.

- A 1680 cm^{-1} la bande de vibration de valence du CO conjugué.

- A 1630 cm^{-1} la bande de vibration de valence de la double liaison trisubstituée et deux fois conjuguée.

- A 1595 cm^{-1} la bande dûe à la liaison disubstituée.

2 - R.M.N.

On note :

- Entre 0,9 à 1,3 p.p.m. un groupe de pics centrés à 1,08 p.p.m. d'intensité égale à 3 protons dûs au CH_3 du groupe éthyle.

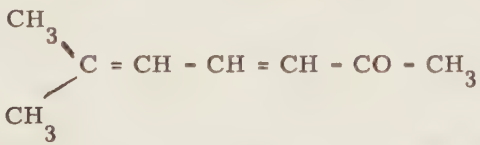
- Un seul pic à 1,75 p.p.m. d'intensité égale à 3 protons attribuable aux protons du CH_3 sur la double liaison.

- Un groupe de pics de 1,95 à 2,5 p.p.m. centrés à 2,8 d'intensité égale à 2 protons dû au CH_2 du groupe éthyle.

- De 6 à 7 p.p.m., un ensemble de pics d'intensité égale à 3 protons dûs aux hydrogènes éthyléniques.

- Un seul pic pour le proton aldéhydique non couplé à 9,37 p.p.m.

D - Méthyl - 2 - heptadiène - 2,4 one 6



1 - I.R.

On note :

- La vibration de valence du CO conjugué à 1670 cm^{-1}

- La vibration de valence des doubles liaisons à 1635 et

1590 cm^{-1}.

2 - R.M.N.

On trouve :

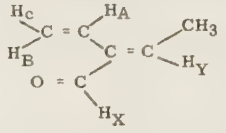
- Un pic large centré à 1,85 p.p.m. d'intensité 6 protons dû aux méthyles portés par la double liaison.

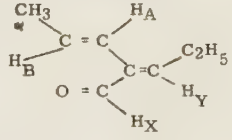
- Un pic fin à 2,15 p.p.m. dû au méthyle voisin du C = O.

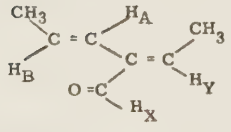
Enfin les protons éthyléniques sortent en deux groupes : l'un de 5,7 à 6,1 p.p.m. d'intensité égale à 2 protons ; l'autre de 7 à 7,5 p.p.m. d'intensité égale à 1 proton.

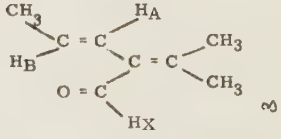
B) Etude comparative par R.M.N. des aldéhydes conjugués.

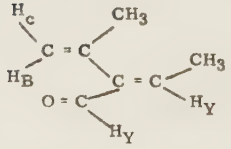
L'étude de cette série en R.M.N. a semblé intéressante, mettant en évidence, en particulier, la stéréospécificité d'un couplage ^4J du proton aldéhydique.

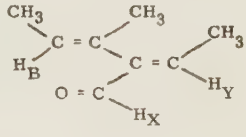
(I) 

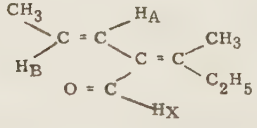
(II) 

(III) 

(IV) 

(V) 

(VI) 

(VII) 

Nous avons étudié particulièrement les spectres des 2 premiers composés, ce qui a permis une interprétation plus facile des suivants.

Le spectre obtenu à 60 Mc pour le composé (I) présente

une assez grande complexité dans la région vinylique, les protons A, B, C et Y ayant des déplacements chimiques très voisins, qu'il n'est d'ailleurs pas possible de tirer du spectre sans calculs importants (55).

En plus de cette zone de résonance compliquée, il apparait à 125 Hz le doublet dû au groupe méthyle couplé avec Hy et, fait plus important, un doublet à 370 Hz pour le proton aldéhydique avec J = 1,7 Hz. Seule, la double résonance a permis de tirer parti de ces résultats :

- l'irradiation du groupe méthyle permet de distinguer, de la région vinylique, le système ABC avec, en première approximation, ses 12 bandes principales, dont on peut tirer les constantes apparentes suivantes : $J_{AB} = 18$; $J_{AC} = 11$; $J_{BC} = 3,5$ Hz. De plus, la disparition du quartet dû à Hy met en évidence, pour le proton H_A, résonnant à plus bas champ que B et C ($\nu_A \# \nu_Y$), un quartet de doublets faisant intervenir une constante de 1,7 Hz ;

- d'autre part, l'irradiation du proton aldéhydique supprime ce dernier couplage alors qu'elle n'amène aucune autre perturbation sensible dans le reste du système ; ce proton aldéhydique est donc couplé avec H_A à travers quatre liaisons sigma, par l'intermédiaire de 3 carbones sp^2 avec $J_{AX} = 1,7$ Hz.

Notons que, comme dans le cas de l'acroléine (56), on n'observe pas de couplage du type allylique entre H_X et H_Y .

De semblables conclusions découlent des résultats de double résonance de II.

Le spectre fait sur 100 Mc, permet une plus grande séparation des pics de résonance de A, B et Y. L'irradiation du groupe $CH_3\alpha$ a amené une nette simplification et met en évidence le système ABX avec les constantes apparentes : $J_{AB} = 12,5$; $J_{AX} = 1,8$; $J_{BX} = 0$, alors que celle du proton aldéhydique n'amène qu'une modification du doublet de multiplets dû à H_A couplé avec B, X et $CH_3\alpha$: $J_{CH_3A} = 1,5$; $J_{AB} = 12,5$.

Comme dans le cas du composé I, le couplage de l'aldéhyde est donc un couplage ^4J avec H_A et non du type allylique avec H_Y qui semblait plus normal au premier abord. Son existence et sa stéréospécificité a constitué un point intéressant de l'étude R.M.N. de cette série d'aldéhydes, l'attribution des différents pics de résonance étant grandement facilitée par l'étude précédente de I et II.

La substitution de H_A par un radical méthyle dans (V) et (VI), conduit à un singulet pour la figure de résonance de l'aldéhyde : la disparition du couplage confirme donc l'attribution faite et pourrait, selon Gronowitz (57), donner quelques renseignements

pour I, II, III où $R_2 = R_3 = H$, mais n'apparaît pas pour IV et VII, pour lesquels $R_2 = H$, $R_3 = CH_3$, $R_4 = CH_3$, ou C_2H_5.

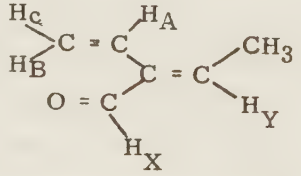
	I	II	III	IV	V	VI	VII
χ p.p.m.	9,50	9,40	9,45	10	9,37	9,30	10
AX^{Hz}	1,7	1,8	1,8	0,5	0	0	0,5

La substitution de la double liaison en β de la fonction carbonyle semble donc intervenir dans la possibilité ou du moins dans la valeur absolue de ce couplage. On peut donc conclure à une certaine exigence géométrique pour l'observation de cette constante ^4J à travers 3 carbones sp^2.

Les exemples de ce type de couplage que nous avons notés, font tous appel à des systèmes rigides : quinones (58), cyclohexadiènones (59), aldéhydes furaniques. La nécessité de la planéité de l'ensemble du chromophore semble cependant une conclusion rapide et difficilement réalisable, d'après les modèles moléculaires.

Les résultats d'absorption UV n'ont pu être exploités pour élucider ce problème, l'attribution dans de tels systèmes croisés restant très difficile et ne suivant pas la loi de Fieser sur les cétones diéthyléniques (60).

La stéréospécificité de ce couplage ^4J pourrait peut être s'appliquer par une disposition favorisée des liaisons $-CH_A$ et $-C-H_X$ en M qui serait réalisée dans le système trans-trans du type suivant :



Cette hypothèse s'appuie sur certains résultats de double résonance et sur quelques effets de solvants et fait l'objet d'une publication en cours (61). Cette disposition supposée privilégiée serait peut être plus difficile à réaliser lors d'une plus grande substitution de la double liaison en β du carbonyle.

o0o

- CHAPITRE III -

- PARTIE EXPERIMENTALE -

Nous détaillons les essais effectués dans le cas de la deshydratation du divinylglycol. En effet c'est avec ce produit que les premières manipulations ont été faites et la méthode décrite ici choisie.

I - Transposition du divinylglycol

A) Mode opératoire.

Nous avons d'abord essayé les méthodes utilisées couramment au laboratoire dans des cas voisins.

Nous les décrivons ci-dessous :

On fait agir sur 15 g de divinylglycol :

- 6 ml d'acide sulfurique, que ce soit en solution dans l'eau (14 ml), ou dans l'eau (14 ml) et l'éthanol (20 ml) ; pendant soit une heure, soit 10 minutes, chauffés vers 110°. Nous n'avons obtenu finalement que des polymères ;

- l'acide phosphorique (mole à mole), pendant 2 h vers 150°, soit sans solvant, soit avec l'éther de pétrole comme solvant, pendant 24 h à la température ordinaire et, ensuite, on entraîne à la vapeur d'eau. Nous n'avons pas eu de résultat satisfaisant.

- En reprenant par 20 ml d'acide sulfurique et 80 ml H_2O, puis entraînement à la vapeur d'eau, le rendement augmente jusqu'à 40 %.

- Nous avons obtenu 50 % de rendement en chauffant directement le mélange de 15 g de glycol, 100 ml d'eau et 15 ml d'acide sulfurique, en distillant l'eau qui passe en tête, entraînant le produit transposé qui se sépare dans le couche supérieure ; l'eau décantée est régulièrement réintroduite dans le ballon de distillation ; on

note cependant une polymérisation assez importante.

Nous avons amélioré cette méthode comme suit : On met l'eau et l'acide dans un ballon, surmonté d'une colonne munie d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on chauffe jusqu'à apparition des vapeurs dans le bas de la colonne. On introduit alors le quart du glycol par l'ampoule à brome. On attend ensuite le début de la distillation ; on ajoute alors le glycol goutte à goutte de telle façon que le volume de glycol ajouté soit à peu près égal à celui du liquide qui vient de distiller. Ce dernier se sépare en deux couches dans l'ampoule à décanter. Ensuite, dans la majorité des cas, l'introduction du glycol étant terminée, nous avons recyclé la phase inférieure, c'est-à-dire l'eau contenue dans l'ampoule à décanter. Nous continuons ainsi durant environ 3 à 6 heures. Il faut noter qu'en fait, la partie la plus importante de la phase supérieure, c'est-à-dire du produit transposé, est recueillie durant la première heure.

Cette méthode nous a donné beaucoup moins de polymérisation et son contrôle est d'ailleurs facile. Le rendement devient ainsi bien supérieur, atteignant jusqu'à 80 % dans le cas de notre divinylglycol.

Après différents essais, y compris sur d'autres glycols, nous avons ensuite adopté pour les quantités de produit, les valeurs suivantes, dans le cas de l'acide sulfurique. X g glycols, 5 à 10 X ml d'eau et le pourcentage choisi en volume d'acide par rapport à la quantité d'eau.

Voici quelques résultats obtenus par cette méthode pour le divinylglycol.

n°	g. glycol	ml H_{20}	ml SO_4H_2	g produit brut	rendement
1	20	150	1,5	2,5	15 %
2	20	150	15	13	77 %
3	20	150	22,5	13,5	80 %
4	20	150	30	10	59,2 %

Nous avons utilisé d'autres acides comme déshydratants ; voici les résultats obtenus :

20 g de divinylglycol + 150 ml H_{20} + 15 g PO_4H_3 donne 1 g de produit brut, qui est d'ailleurs un peu différent de celui

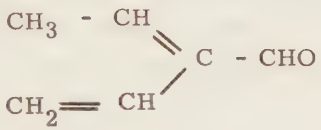
obtenu par l'acide sulfurique (d'après C.P.P.V.)

20 g de glycol + 150 ml H_2O + 15 g d'acide borique ne donne rien.

B) Produits obtenus.

L'allure du chromatogramme décèle la présence d'un seul produit presque pur.

Par distillation on obtient facilement un produit pur (E_{20} = 50°, n_D^{20} = 1,49) qui est le vinyl-2 butène-2, al-1 ou ∝ -vinyl crotonal.



littérature (44-49-50)

E = 140 n_D^{19} = 1,489

E = 142 n_D^{19} = 1,3815

analyse C_6H_8O :

Calc. % C = 74,97 H = 8,39

tr. % C = 74,9 H = 8,16

UV.

λ = 218 mμ ε = 8400

λ = 250 mμ ε = 6600

dinitro-2,4 phénylhydrazone :

F = 156°

analyse $C_{12}H_{12}O_4N_4$

calc. % C = 52,17 H = 4,38 N = 20,28

tr. % C = 51,88 H = 4,66 N = 20,47

tr. % C = 51,83 H = 4,61 N = 20,43

Semicarbazone : F = 164° corrigé

analyse $C_7H_{11}N_3O$

calc. % C = 54,88 H = 7,24 N = 27,43

tr. % C = 54,8 H = 7,19 N = 27,43

Remarque : à la fin de la distillation, on obtient un mélange de deux produits, mais en quantité insuffisante pour les séparer par distillation.

C) Hydrogénation.

1,92 g de vinylcrotonal, en présence de nickel de Raney, absorbe 1400 ml d'hydrogène dans les conditions normales.

La quantité théorique pour 3 doubles liaisons, dans la même condition, est 1440 ml.

Après traitement habituel, un liquide

E_{30} = 77 - 78 n_D^{19} = 1,423. Littérature (51) E_b = 146,27° (52) et $E_{b\,727}$ = 145 n_D^{20} = 1,422

analyse $C_6H_{14}O$

Calc. % C = 70,53 H = 13,81

tr. % C = 70,76 H = 13,77

II - Transposition du dipropénylglycol.

A) Mode opératoire.

Nous utilisons le même appareillage que pour le divinylglycol. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

n	g. glycol	ml H_2O	ml SO_4H_2	g. produit brut	rendement %
1	15	110	1,1	9,7	72,5
2	15	110	5,5	10,4	77,75
3	15	110	11	10,7	80
4	15	110	22	10	74,75
5	15	110	33	9,45	70,6

Nous avons également utilisé la méthode suivante :

15 g de glycol sont dissous dans 90 ml d'éther de pétrole, on refroidit dans la glace, on ajoute à froid en agitant, 1 ml SO_4H_2. Le mélange est transféré dans un ballon contenant 100 ml d'eau ; on distille selon la méthode précédemment décrite : l'éther de pétrole passe en tête, ensuite l'eau avec le produit de transposition

(Rdt = 70, 8 %).

Nous avons utilisé d'autres acides comme déshydratants, voici les résultats obtenus :

15 g de glycol + 110 ml H_2O + 11 ml PO_4H_3 donne 9, 98 g de produit brut, soit un rendement de 73 %.

15 g de glycol + 110 ml H_2O + 10 g d'acide oxalique anhydre donne 9, 9 g de produit brut, soit un rendement de 74 %.

15 g de glycol + 110 ml H_2O + 10 g d'acide borique donne 7, 3 g de produit brut, soit un rendement de 54, 5 %, cette fois-ci la réaction est très lente et à la fin, il y a peu de résidu dans le ballon. De plus, les dernières fractions sont riches en produit donnant le 3ème pic.

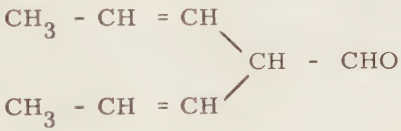
On remarque les rendements assez élevés avec l'acide oxalique, l'acide phosphorique et même l'acide borique, au contraire du divinylglycol.

D'autre part, même des pourcentages d'acide assez faibles permettent la déshydratation de ce glycol, qui semble donc se transformer plus facilement que le divinylglycol.

B) Produits obtenus.

Le chromatogramme montre la présence de 3 produits principaux. Nous avons réussi à séparer deux produits à l'état pur.

1 - propényl-2 pentène-3 al-1



E_{15} = 62, pur en C.P.P.V., identifié par I.R. et R.M.N.

analyse $C_8H_{12}O$

calc. % C = 77, 37 H = 9, 74

tr. % C = 77, 47 H = 9, 43

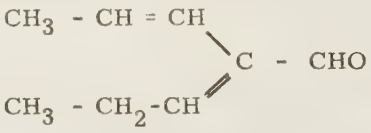
Semicarbazone F = 89 - 91

analyse $C_9H_{15}ON_3$;

calc. % C = 59, 64 H = 8, 34 N = 23, 19

tr. % C = 59, 39 H = 8, 53 N = 23, 4

2 - propényl-2 pentène-2 al-1



pur en C.P.P.V., identifié par I.R. et R.M.N.

E_{20} = 82° ou E_{12} = 74°, $n_D^{19,5}$ = 1,489

λ = 210 mμ ε = 11900

λ = 262 mμ ε = 4820

analyse $C_8H_{12}O$;

Calc. % C = 77,37 H = 9,74

tr. % C = 76,97 H = 9,82

Littérature (54)

E_{12} = 70 - 72, n_D^{19} = 1,487 λ_{max} = 224 mμ ε = 12910

semicarbazone F = 99,5 - 100,5

analyse $C_9H_{15}ON_3$:

Calc. % C = 59,64 H = 8,34 N = 23,19

tr. % C = 59,27 H = 8,58 N = 23,42

Littérature (54) F = 108 - 109

La dinitro-2,4 phénylhydrazone est rouge F = 167 - 168

analyse $C_{14}H_{16}O_4N_4$:

Calc. % C = 55,25 H = 5,30 N = 18,41

tr. % C = 55,43 H = 5,62 N = 18,29

UV.

λ_{max} = 285 mμ ε = 12920

λ_{max} = 314 mμ ε = 24510

Littérature (54) F = 162 - 162,5

λ_{max} = 230 mμ ε = 26160

λ_{max} = 380 mμ ε = 26570

III - Transposition du vinylpropénylglycol.

A) Mode opératoire.

Après plusieurs essais, nous avons utilisé la méthode mise au point sur les glycols symétriques. Le tableau suivant résume les résultats les plus favorables :

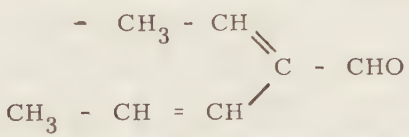
n°	g. glycol	ml H_2O	ml SO_4H_2	g. produit brut	rendement
1	10	50	3,5	3,75	44 %
2	10	50	5	3,8	44,65
3	10	100	12	3,9	45,85
4	10	100	15	3,95	46,4
5	5	50	7,5	2	47
6	10	100	20	3,8	44,65

La même expérience avec PO_4H_3 donne le résultat suivant : à partir de 5 g de glycol, 50 ml H_2O, 5 ml PO_4H_3, on obtient 1,75 g de produit brut, soit un rendement de 41 %.

B) Produits obtenus.

L'allure du chromatogramme révèle la présence de six produits. Nous avons pu séparer les trois produits suivants.

1 - Propényl-2 butène-2 al-1, ou α-propénylcrotonaldéhyde



E_{30} = 77 - 77,5 identifié par I.R. et R.M.N. pur en C.P.P.V.

La quantité de produit à l'état pur n'était pas suffisante pour permettre d'autres études.

2 - Heptadiène - 3,5 one 2

$CH_3 - CH = CH - CH = CH - CO - CH_3$ soit $C_7H_{10}O$

E_{25} = 87,5 n_D^{23} = 1,518 λ max = 274 mμ

pur en C.P.P.V., identifié par I.R. et R.M.N. ; test à l'iodoforme positif.

analyse $C_7H_{10}O$:

calc. % C = 76,32 H = 9,15

tr. % C = 76,27 H = 8,79

La dinitro-2,4 phénylhydrazone est rouge : F = 202 - 203

analyse $C_{13}H_{14}O_4N_4$;

calc. % N = 19,3

tr. % N = 19,32

3 - Signalons un liquide E_{23} = 87, n_D^{23} = 1,5255

λ_{max} = 273 mμ , obtenu en faible quantité,

qui est l'heptadiéne-2,4 al-1

(spectres I.R. et R.M.N. déjà donnés).

Sa dinitro-2,4-phénylhydrazone est bien rouge, F = 151 - 152

IV - Transposition du méthyl-3 octadiène-2,6 diol-4,5.

A) Mode opératoire.

Nous avons utilisé la méthode déjà décrite, les résultats sont résumés ci-dessous :

g. glycol	g. SO_4H_2	ml H_2O	g. produit brut	rendement %
5	10	60	3,6	82,6
5	20	100	3,64	83,5
5	30	100	3,6	82,6
5	40	100	3,2	73,5
10	30	100	7,2	82,6

Un autre essai a été conduit en présence d'acide phosphorique :
2 g de glycol + 15 ml PO_4H_3 + 50 ml H_2O donne 1,4 g de produit brut, soit un rendement de 82,5 %.

B) Etude des produits obtenus.

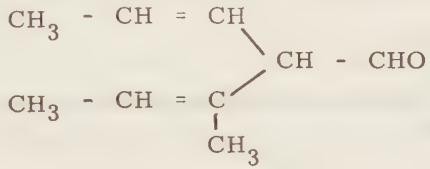
Le chromatogramme montre apparemment la présence de trois produits. La distillation très soignée sur la colonne Haage permet d'obtenir surtout les fractions suivantes :

1 - E_{30} = 82

2 - E_{30} = 95

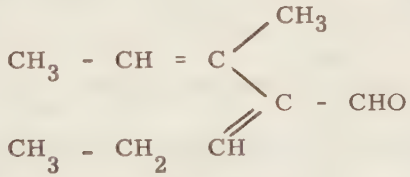
3 - E_{15} = 83

a) Le produit 1, malgré ce palier de distillation important, montre deux pics en C.P.P.V. et se révèle être un mélange aussi en R.M.N. L'étude n'en a pas été poussée plus loin ; cependant l'étude spectrale indique que nous avons à faire à un mélange où prédominerait le produit non conjugué



propényl-2 méthyl-3 pentène-3, al-1.

b) Le produit 2 est un aldéhyde conjugué, de formule :



propylidène-2, méthyl-3, pentène-3 al-1

pur en C.P.P.V., dont la structure est confirmée par I.R. et R.M.N.

La dinitro-2, 4-phénylhydrazone est jaune orange F = 167 - 168.

analyse $C_{15}H_{18}N_4O_4$;

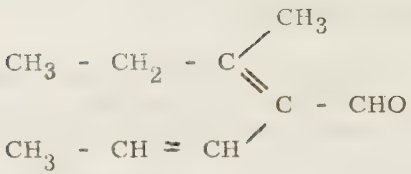
calc. % C = 55,25 H = 5,3 N = 18,41

tr. % C = 55,43 H = 5,62 N = 18,29

UV.

$(CHCl_3)$ λ_{max} = 314 mμ

c) Le produit 3, obtenu en faible quantité, est un isomère conjugué de la fraction précédente.



propényl-2 méthyl-3 pentène 2 al-1

La structure est bien confirmée par R.M.N.

Signalons pour compléter l'existence en cours de distillation d'une très faible quantité d'un produit essentiellement cétonique (I.R.) et dont le spectre R.M.N. ne révèle aucun signal aldéhydique important.

V - Déshydratation du propénylisopropénylglycol.

A) Mode opératoire.

Nous avons utilisé le même appareillage que pour les glycols symétriques.

Le tableau indique quelques résultats.

n°	g. glycol	volume d'eau en ml.	volume d'acide en ml.	g. produit brut.	rendement.
1	5	50	5	3	68,5 %
2	5	40	5	2,75	62,8
3	5	40	4	2,75	62,8
4	6	40	4	2,9	55 %

Nous avons fait les deux autres essais suivants :

1 - déshydratation par SO_4H_2 concentré et froid.

On dissout 5 g de glycols dans 30 ml d'éther de pétrole, on refroidit, on ajoute quelques gouttes de SO_4H_2 concentré et froid ; on les met dans un ballon contenant 50 ml H_2O, on chauffe d'abord pour chasser le solvant, puis on entraîne à la vapeur d'eau (recyclage) ; nous avons récupéré 3 g de produit brut, soit un rendement de 68,5 %.

2 - par l'acide phosphorique.

5 g de glycol dans 50 ml H_2O + 5 ml PO_4H_3 nous a donné 2,75 g de produit brut (rendement 62,8 %).

D'après le chromatogramme, la proportion des pics est assez différente de la précédente.

B) Etude des produits obtenus.

Le chromatogramme montre l'existence de quatre produits principaux.

Les quatre produits sont séparés et identifiés, nous allons les citer par points d'ébullition croissants.

1 - méthyl-2 heptène-2 one-4

E_{30} = 86, n_D^{24} = 1,4745.

pur en C.P.V., identifié par I.R. et R.M.N.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone est rouge F = 166 - 167

analyse $C_{14}H_{18}O_4N_4$;

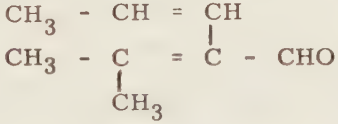
calc. % C = 54,89 H = 5,92 N = 18,29

tr. % C = 54,85 H = 6,07 N = 18,53

UV. (dans $CHCl_3$)

λ_{max} = 315 mμ ε = 27157

2 - méthyl-3, propényl-2, butène-2,al-1 ou α'-propényl β-méthyl crotonal.



E_{38} = 103 n_D^{24} = 1,5078

λ_{max} = 220 mμ ε = 5900

λ_{max} = 280 mμ ε = 3800

analyse $C_8H_{12}O$:

calc. % C = 77,37 H = 9,74

tr. % C = 76,96 H = 10,02

pur en C.P.P.V., identifié par I.R. et R.M.N.

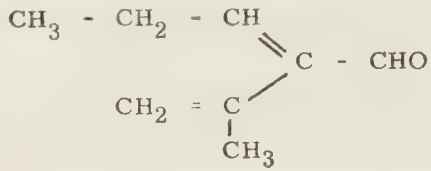
La dinitro-2, 4 phénylhydrazone est rouge F = 163 - 165

analyse $C_{14}H_{16}O_4N_4$:

calc. % N = 18, 41

tr. % N = 18, 53

3 - L'isopropylène-2 pentène-2, al-1



E_{40} = 109 n_D^{24} = 1, 528

λmax = 280 mμ ε = 27. 000

Analyse $C_8H_{12}O$;

calc. % C = 77, 37 H = 9, 74

tr. % C = 77, 16 H = 9, 91

pur en C.P.P.V., identifié par I.R. et R.M.N.

La dinitro-2, 4 phénylhydrazone, F = 159-160, rouge foncé (Grenat)

Analyse $C_{14}H_{16}O_4N_4$;

calc. % C = 55, 25 H = 5, 3 N = 18, 41

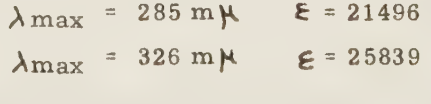
tr. % C = 54, 98 H = 5, 74 N = 18, 56

UV. ($CHCl_3$)

λmax = 285 mμ ε = 21496

λmax = 326 mμ ε = 25839

l'hydrogénation totale du mélange de ces deux aldéhydes (2 et 3) en présence du nickel de Raney, nous a donné un seul produit (C.P.P.V.) qui est l'isopropényl-2 pentanol-1 :



Sa structure est établie par I.R. et R.M.N.

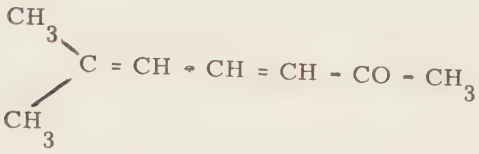
dinitro-3, 5 benzoate F = 56°

Analyse $C_{15}H_{20}O_6N_2$;

calc. % C = 55, 55 H = 6, 22 N = 8, 64

tr. % C = 54, 95 H = 6, 7 N = 8, 76

4 - Méthyl - 2 - heptadiène - 2,4 one 6



E_{20} = 98°

UV. : λ max = 290 mμ ε = 13095

la dinitro-2,4 phénylhydrazone est bien rouge F = 219

Analyse $C_{14}H_{16}O_4N_4$;

calc. % C = 55,25 H = 5,3 N = 18,41

tr. % C = 55,09 H = 5,61 N = 18,18

UV. ($CHCl_3$)

λ max = 285 mμ ε = 11704

λ max = 330 mμ ε = 17632

o0o

- CONCLUSION -

1) Cette étude a permis d'isoler une série de glycols $\alpha\ \alpha'$ -biéthyléniques bisecondaires linéaires pour la plupart, non signalés dans la littérature, par réduction de couples d'aldéhydes α-éthyléniques, et d'appliquer à leur formation le mécanisme déjà proposé par M. Wiemann dans le cas des glycols symétriques du même type.

L'influence de différents substituants a été étudiée systématiquement et a abouti au résultat suivant :

- le rendement est d'autant meilleur que les masses moléculaires des deux aldéhydes , intervenant dans la réduction, sont plus voisines, et il semble que l'effet électronique et stérique des substituants ne joue pas un rôle important.

2) L'utilisation de la chromatographie de partage en phase vapeur, malgré ses difficultés, est indispensable dans cette étude, nous en avons sélectionné les conditions optimales. Cette mise au point permettra une identification plus rapide et plus sûre, dans la préparation ultérieure d'autres glycols mixtes ou symétriques, du même type.

3) Du point de vue transposition, ce travail a montré que dans le cas de glycols symétriques, comme dans le cas de glycols dissymétriques, la nature des produits obtenus exigeait la présence simultanée de plusieurs mécanismes :

a) la transposition du type pinacolique conduit à des aldéhydes non conjugués et conjugués ainsi qu'aux cétones. Une étude spectroscopique de l'influence de différents substituants a été faite et s'est révélée intéressante, surtout en ce qui concerne les couplages à longue distance en R.M.N. pour les aldéhydes conjugués.

b) - La formation de plusieurs composés carbonylés diéniques conjugués réclame un mécanisme différent, faisant intervenir la migration d'un groupement hydroxyle; une hypothèse a été faite à ce sujet.

o0o

- BIBLIOGRAPHIE -

1 - FIELDS et BLOUT -

J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 930.

2 - PASTERNAK -

Helv. Chim. Acta, 1948, 31, 763.

3 - PREVOST, SOUCHAY et MALEN -

Bull. Soc. Chim., 1953, 78.

4 - GRINER -

Ann. Chim., 1892 (6), 26, 369.

5 - CHARON -

Ann. Chim., 1899 (7), 17, 266.

6 - J. WIEMANN -

Thèse, Paris, 1935.

6 bis - J. WIEMANN -

Ann. Chim., 1936, (5), 11, 271.

7 - P.F. CASALS, D.E.S. -

Paris 1953.

8 - TAICAIL, D.E.S. -

Paris 1954.

9 - Y. PASCAL, D.E.S. -

Paris 1959.

10 - GLACET -

Ann. Chim., 1947, 11 , 293.

11 - J. WIEMANN et Monique JON -

Bull. Soc. Chim., 1958, 1125.

12 - J. WIEMANN -

Bull. Soc. Chim., 1960, 1454.

13 - NAHUN -

Thèse Ingénieur-Docteur, Paris 1958.

14 - LENNART, EBERSON -

Acta Chem. Scand., 1964, 18 , 1255.

15 - Melle MONOT -

Thèse de Doctorat d'Etat, Paris 1960.

16 - J. CHUCHE, D.E.S. -

Paris 1961.

17 - J. WIEMANN, G. DANA, Mme SA-LE-Thi-Thuan et Mme BRAMI -

C.R. Acad. Sc., Paris 1964, 258, 3724.

18 - BRAUDE et SIMMONS -

J. Chem. Soc., 1950, 2007.

19 - LESPIAU et LOMBARD -

Bull. Soc. Chim., 1935, 2, 372.

20 - J. KOSSANYI -

Travaux en cours.

21 - BELLAMY -

The infra-red spectra of complex molecules, New-York (1960).

22 - RAO -

Chemical applications of intra red spectroscopy Academic Press., New-York (1960).

23 - R. MECKE, K. NOACK -

Chem. Ber., 1960, 93, 210.

24 - GVD Tiers -

J. Phys. Chem., 1958, 62, 1151.

25 - JACKMAN -

Applications of N.M.R. Spectroscopy in Organic Chemistry ; New-York 1959.

26 - H. CONROY -

Advances in Organic Chemistry, 1960, 2, 287.

27 - Mme Venus DANILOFF -

Bull. Soc. Chim. Fr. (4), 43 (1928) 577.

28 - R. PAUL -

Bull. Soc. Chim. Fr. (5) 17 (1950) 16.

29 - J. CHUCHE -

Travaux inédits.

30 - BRAUN et G. MANZ -

Ber. 1934, 67, 1706.

31 - R. FITTIG -

Ann., 17 (1858) 114, 54 (1860).

32 - C.K. INGOLD -

Structure and Mecanisme inorganic Chemistry
Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953.

33 - G.W. WHELAND -

Advanced Organic Chemistry
2 nd. ed., Wiley, New-York 1949, 494.

34 - C.J. COLLINS -

Quaterly Reviews, 1960, 14, 537.

35 - A. STREITWIESER -

Chemical Reviews, 1956, 56, 571.

36 - BARTLETT et coll. -

Ann. Chem., 1959, 623, 217.

37 - TIFFENEAU, TCHOUBAR -

C.R. 1934, 199, 360 et 1624.

38 - BARTLETT et coll. -

J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, 1990 et 2785.

39 - J. COLLIN, B.M. BENJAMIN et M.H. LIETZKE -

Anal. Chem. 1965, 687, 150.

40 - BOUVEAULT et LOCQUIN -

Bull. Soc. Chim., 1906, 35, 648.

41 - ZINCKE et BREUER -

Ber. 1907, 9, 345.

42 - TIFFENEAU et P. WEILL -

C.R. Acad. Sc., 1935, 200, 1217.

43 - J. LEVY et DVOLEITZKA, GOMBINSKA. -

Bull. Soc. Chim., 1931, 49, 1773.

44 - TIFFENEAU et WEIL -

C.R. 1937, 204, 590.

45 - Y. DEUX et Melle DINAH ABRAGAM -

C.R. Acad. Sc., 208, 2084.

46 - TIFFENEAU et Y. DEUX -

C.R. Acad. Sci., 1941, 212, 105.

47 - PREVOST, KIRMANN -

Bull. Soc. Chim., 1931, 49, p. 194 et 1309.

48 - RAPSON et SHUTTLEWORTH

Chem. Soc. 1940, 64, ainsi que LERAUX (travaux en cours)

49 - ZEISEL et NEUWINTH -

Ann. (1923) 433, 121-38.

50 - URION et E. BAUM -

C.R. Acad. Sc., 1937, 204, 595 - 7.

51 - HOVORKA, LANKELMA et SMITH -

J. Amer. Chem. Soc. 1940, 62, p. 2372.

52 - WHITMORE et KARNATZ -

J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 2533.

53 - TIFFENEAU et Y. DEUX -

C.R. Acad. Sc., 1941, 212, 105.

54 - J. WIEMANN et Mme SA-LE-Thi-Thuan -

Bull. Soc. Chim., 1958 p. 199.

55 - POPLE -

High resolution NMR.

56 - R.A. HOFFMAN, S. GRONOWITZ -

Ark. Kemi, 1960, 16, 471.

57 - R.A. HOFFMAN, S. GRONOWITZ -

Ark. Kemi, 1962, 19, 483.

58 - BROWSTEIN, K. INGOLD -

J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 2258.

59 - DUTLER et coll. -

Helv. Chem. Acta, 1962, 45, 2346.

60 - L. FIESER et coll. -

J. Org. Chem. 1948, 13, 800.

61 - J. WIEMANN, O. CONVERT, H. DANECHPEJOUH, D. LELANDAIS -

Bull. Soc. Chim., à paraître.

o0o

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	
Première partie : obtention et étude de glycols $\alpha\alpha'$-diéthyléniques bisecondaires dissymetriques.	3 - 77
CHAPITRE I : Partie théorique	3 - 15
I - Réduction duplicative d'aldéhydes α-éthyléniques	3
II - Mécanisme	5
III - Etude de la réduction de mélanges d'aldéhydes α - éthyléniques	8
IV - Rendement obtenus dans ces réactions	10
V - Stéréospécificité de la condensation mixte	13
VI - Réactions générales de nos glycols	15
CHAPITRE II : Etude spectrale des produits obtenus	17 - 48
I - Réduction acroléine-crotonal	17
II - Réduction acroléine + α-Méthyl acroléine	21
III - Réduction acroléine + aldéhyde tiglique	23
IV - Acroléine + α-éthyl β-propyl acroléine	27
V - Crotonal + α-Méthyl-acroléine	31
VI - Crotonal + Aldéhyde tiglique	34
VII - Crotonal + α-éthyl β-propyl-acroléine	37
VIII - α-méthyl acroléine + aldéhyde tiglique	40
IX - α-méthyl acroléine + α éthyl β-propylacroléine	43
X - Aldéhyde tiglique + α-éthyl-β-propylacroléine	45

	Pages
CHAPITRE III : Partie expérimentale	49 - 77
I - Acroléine-crotonal	52
II - Acroléine + α-méthylacroléine	56
III - Acroléine + aldéhyde tiglique	58
IV - Acroléine + α-éthyl β-propylacroléine	61
V - Aldéhyde crotonique + α-méthylacroléine	65
VI - Aldéhyde crotonique + aldéhyde tiglique	67
VII - Crotonal + α-éthyl β -propylacroléine	69
VIII - α-méthylacroléine + aldéhyde tiglique	72
IX - α-méthylacroléine + α-éthyl β -propylacroléine	75
X - Aldéhyde tiglique + α-éthyl β -propyllacroléine	76
Deuxième partie : Déshydratation des glycols	79 -114
CHAPITRE I : Partie théorique	81 - 87
A - Transposition pinacolique - mécanisme	81
B - Déshydratation des glycols bisecondaires	83
C - Déshydratation des glycols dissymétrique	84
CHAPITRE II : Etude Spectrale des produits obtenus	89 -100
A - Etude générale	89 - 98
I - Transposition du divinylglycol	89
II - Transposition du dipropénylglycol	91
III - Transposition du vinylpropénylglycol	93
IV - Transposition du méthyl-3 octadième-2, 6 diol-4, 5	94
V - Transposition du méthyl-2 heptadiène-1, 5 diol-3, 4	95
B - Etude comparative par R. M. N. des aldéhydes conjugués	98
CHAPITRE III - Partie expérimentale	101 - 113
I - Transposition du divinylglycol	101
II - Transposition du dipropénylglycol	104
III - Transposition du vinylpropénylglycol	107
IV - Transposition du méthyl-3 octadiène-2, 6 diol-4, 5	108
V - Déshydratation du propénylisopropénylglycol	110
Conclusion	115

o0o

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"Couplage à longue distance en résonance magnétique nucléaire".

Vu et approuvé :
Paris le 21 février 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences

Marc. ZAMANSKY

VU
et Permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean ROCHE

AGEMP